



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TREBALL FINAL DE GRAU

TÍTOL: Recubrimiento Sol-Gel para mejorar la resistencia a la corrosión de una aleación de magnesio

AUTOR: Julio Alberto Cruz Hernández

TITULACIÓ: Grau en Enginyeria Mecànica

DIRECTOR: Sergi Menargues Muñoz

DEPARTAMENT: Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

DATA: 27 de maig de 2015

TÍTOL: Recubrimiento Sol-Gel para mejorar la resistencia a la corrosión de una aleación de magnesio.

COGNOMS: Cruz Hernández

NOM: Julio Alberto

TITULACIÓ: Grau en Enginyeria Mecànica

PLA: Grau 2009

DIRECTOR: Sergi Menargues Muñoz

DEPARTAMENT: Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

QUALIFICACIÓ DEL PFC

TRIBUNAL

PRESIDENT

SECRETARI

VOCAL

DATA DE LECTURA: 27 de maig de 2015

Aquest projecte té en compte aspectos mediambientals ☐ Sí ☒ No

RESUMEN (máximo 50 líneas)

En este proyecto se han realizado recubrimientos híbridos o sol-gel para diferentes proporciones de sus componentes con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ91D. Se ha estudiado el efecto de la composición del baño sol-gel en el tratamiento superficial de la aleación de magnesio AZ91D así como la mejora en el comportamiento ante la corrosión de dicha aleación después de ser recubierta.

La experimentación consta básicamente en combinar diferentes composiciones de TEOS, GPTMS, etanol, agua destilada y ácido acético ($C_2H_4O_2$) además de trabajar con diferentes tiempos de envejecimiento para determinar la mejor disolución. Una vez obtenidos los recubrimientos sol-gel se han efectuado estudios mediante microscopia óptica y electrónica SEM (Scanning Electron Microscope), con el objetivo de determinar la homogeneidad de los recubrimientos. Antes de realizar el ensayo de corrosión acelerada se caracterizó la dureza de la capa mediante ensayos de ultramicrodurezas, estudiando el aumento de dureza que proporciona el recubrimiento respecto el sustrato. Para el ensayo de corrosión acelerada se ha utilizado un potencióstato, para de esta manera determinar si el recubrimiento es efectivo y cuantificarlo.

Palabras clave:

Sol-Gel	Corrosión	Dureza	AZ91D
TEOS	GPTMS		

FINAL GRADE PROJECT

ABSTRACT (50 lines maximum)

In this project some hybrid sol-gel coatings with different proportions of their components were performed, with the aim of improve the corrosion resistance of the AZ91D magnesium alloy. The effect of the bath composition in the sol-gel surface treatment of AZ91D magnesium alloy was studied to improve the corrosion resistance of the coated alloy.

The experimentation basically comprises the mixture of different proportions of TEOS, GPTMS, ethanol, distilled water and acetic acid ($C_2H_4O_2$) and performs the experiments with different aging times and to determine the best solution. After obtaining the sol-gel coatings they were studied by optical and electron microscopy SEM (Scanning Electron Microscope), to determine the coating homogeneity. Ultramicrohardness test were carried out to evaluate the hardness increase that provides the coating in comparison to the substrate and the corrosion resistance of coated samples was determined by potentiodynamic tests.

Keywords:

Sol-Gel	Corrosion	Hardness	AZ91D
TEOS	GPTMS		



Índice

Pág.

1	Introducción	9
1.1	Objetivos	9
2	Teoría de obtención del Sol-Gel	10
2.1	Estado de la técnica del recubrimiento Sol-Gel	10
2.1.1	Hidrólisis	12
2.1.2	Condensación	12
2.1.3	Factores importantes en la reacciones de hidrólisis y condensación	13
2.1.4	Gelificación y envejecimiento	16
2.1.5	Secado y sinterizado	17
2.2	Recubrimientos de Sol-Gel	19
2.2.1	Características de los recubrimientos Sol-Gel	19
2.2.2	Técnicas de deposición del Sol-Gel	20
3	El magnesio	22
3.1	Propiedades del magnesio	22
3.2	Clasificación y designación de las aleaciones de magnesio	23
3.3	Aleación de Magnesio AZ-91D	24
4	Procedimiento experimental	25
4.1	Preparación de las muestras	25
4.1.1	Tronzadora metalográfica	25
4.1.2	Agitador magnético	25
4.1.3	Máquina de control numérico	26
4.1.4	Horno	26
4.1.5	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	27
4.1.6	Ultramicrodurómetro Fischerscope HCU	28
4.1.7	Campana de extracción de gases	33
4.1.8	Equipo potenciostato	34
5	Experimentación	37
5.1	Preparación de la superficie	37
5.2	Preparación de la solución (Sol-gel)	38
5.3	Obtención del recubrimiento sobre el sustrato	38
5.3.1	Experimentación 1	40
5.3.2	Experimentación 2	41
5.3.3	Experimentación 3	42
5.3.4	Experimentación 4	43

5.3.5	Experimentación 5.....	44
6	Caracterización del recubrimiento.....	45
6.1	Microscopia óptica	45
6.2	Microscopia electrónica de barrido	46
6.3	Ensayo de ultramicrodureza	47
6.3.1	Resultados experimentales	47
6.3.2	Discusión de resultados ultramicrodurezas	58
6.4	Ensayo de corrosión	60
6.4.1	Resultados experimentales	60
6.4.2	Discusión de resultados ensayo de corrosión	67
7	Conclusiones.....	71
8	Presupuesto	72
9	Bibliografía	73

1 Introducción

En este proyecto se han realizado recubrimientos híbridos o sol-gel para diferentes proporciones de sus componentes con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ91D. Se ha estudiado el efecto de la composición del baño sol-gel en el tratamiento superficial de la aleación de magnesio AZ91D así como la mejora en el comportamiento ante la corrosión de dicha aleación después de ser recubierta.

La experimentación consta básicamente en combinar diferentes composiciones de TEOS, GPTMS, etanol, agua destilada y ácido acético ($C_2H_4O_2$) además de trabajar con diferentes tiempos de envejecimiento para determinar la mejor disolución. Una vez obtenidos los recubrimientos sol-gel se han efectuado estudios mediante microscopia óptica y electrónica SEM (Scanning Electron Microscope), con el objetivo de determinar la homogeneidad de los recubrimientos. Antes de realizar el ensayo de corrosión acelerada se caracterizó la dureza de la capa mediante ensayos de ultramicrodurezas, estudiando el aumento de dureza que proporciona el recubrimiento respecto el sustrato. Para el ensayo de corrosión acelerada se ha utilizado un potenciostato, para de esta manera determinar si el recubrimiento es efectivo y cuantificarlo.

1.1 Objetivos

El objetivo del proyecto ha sido la obtención de un recubrimiento sol-gel que incremente la resistencia a la corrosión y la dureza de la aleación del magnesio AZ91D. Este recubrimiento tiene que ser homogéneo y tener una buena adherencia. Los elementos utilizados para la obtención experimental de los recubrimientos sol-gel son: Tetraetil ortosilicato, glycidoxypopyltrimethoxysilane y ácido acético (TEOS, GPTMS y $C_2H_4O_2$). Estos dos primeros, el TEOS y GPTMS son precursores del sol-gel. El TEOS es un precursor inorgánico y el GPTMS es un precursor orgánico.

2 Teoría de obtención del Sol-Gel

2.1 Estado de la técnica del recubrimiento Sol-Gel

La técnica Sol-Gel, es un proceso mediante el cual a partir de suspensiones coloidales (sol), que actúan como precursoras, estas suspensiones crecen y se agrupan entre ellas, para formar una red tridimensional continua por todo el líquido (gel). Este gel tiene que ser tratado térmicamente en un proceso de secado y sinterizado para obtener un material inorgánico o híbrido (gelificación). [1]

Este proceso de síntesis, de sol a gel llamado gelificación, se puede realizar mediante dos vías (Fig.1):

- a) Síntesis a través de partículas coloidales. Este tipo de síntesis es originada por la desestabilización de las partículas coloidales mediante la electrólisis. Estas partículas coloidales están mezcladas y aisladas por iones alcalinos o alcalinotérreos de manera dispersa en un medio líquido. [1]

Esta desestabilización del sol, provoca la gelificación (secado y sinterizado) a temperaturas próximas a 1.000 °C, provocando la formación del vidrio. Las partículas coloidales más utilizadas en el caso del Sílice son:

- Polvo comercial obtenido por hidrólisis de llama con superficies específicas muy altas ($100-500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), como Cab-O_Sil o Aerosil.

- Polvo obtenido por la combustión del polvo de sílice con superficies específicas más bajas.

- Suspensión de sílice coloidal en agua, como Ludox, Levasil.

- Partículas procedentes de precipitaciones por hidrólisis de TEOS en un medio básico o de hidrólisis de SiCl_4 . [3]

- b) Síntesis por alcóxidos. Este tipo de síntesis es originada a partir del contacto de soluciones alcohólicas (alcóxidos) con agua, que producen una reacción de hidrólisis y policondensación donde se obtienen materiales cerámicos o vítreos. [2]

El punto de partida se inicia a partir de alcóxidos metálicos (derivados metalorgánicos) en disolución alcohólica acuosa y catalizada en medio ácido o básico. Al mezclar los reactivos de salida, se empiezan a generar reacciones de hidrólisis de los derivados metalorgánicos y posteriormente se producen reacciones de polimerización por condensación, que dan lugar a la formación del gel.

El punto de gel, es en el momento en el que el sol pasa de ser líquido con cierta viscosidad a convertirse en un sólido blando que presenta un módulo de elasticidad de valor reducido. A través del calentamiento se consigue que el gel se transforme en un vidrio o sólido amorfo. Se utiliza una temperatura menor que la necesaria en el proceso de fusión convencional de vidrios o tratamientos de polvos cerámicos. El vidrio o cerámica obtenida se puede producir de maneras diferentes: polvo, esferas, fibras, etc..., en función de las condiciones utilizadas. [1]

La figura 1 Muestra el diagrama simplificado del proceso Sol-Gel donde se observan las diferentes formas mediante la que se puede obtener el material resultante

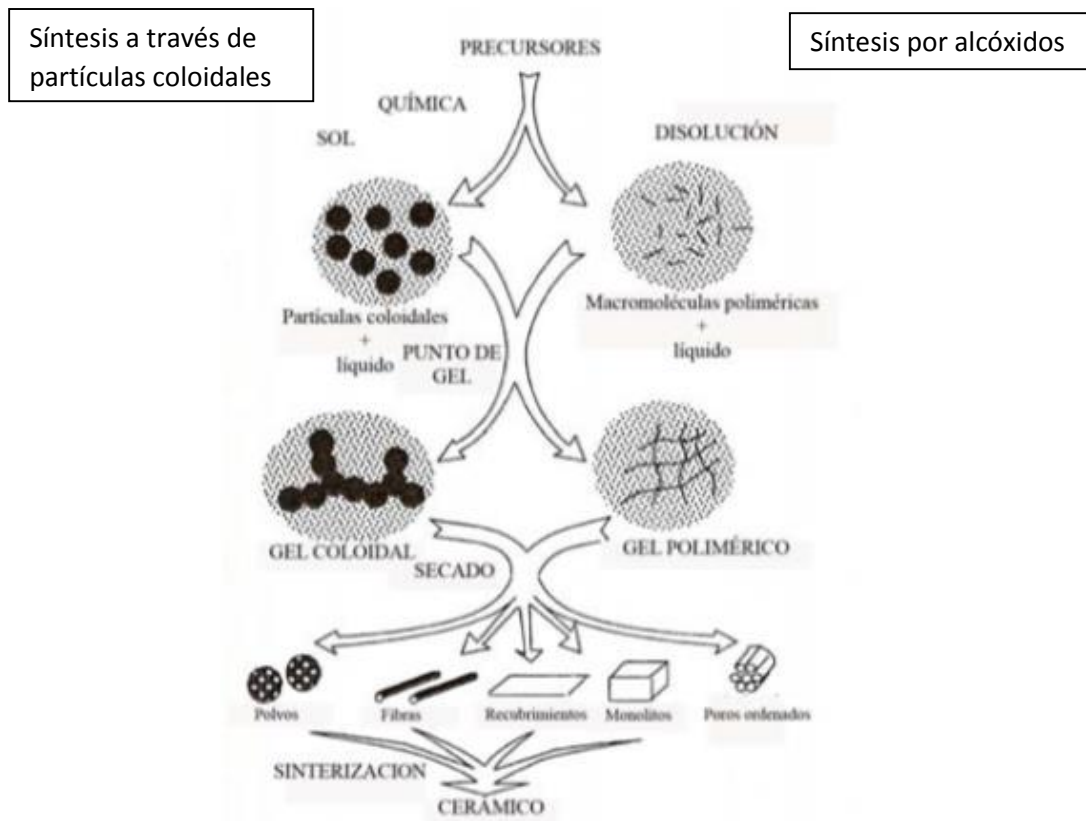


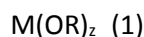
Figura 1. Diagrama simplificado del proceso Sol-Gel [1]

Esta segunda forma (síntesis por alcóxidos) es la más frecuente en los procesos Sol-Gel, por lo que a continuación analizamos con más detalle el procedimiento que sigue esta vía.

2.1.1 Hidrólisis

La mezcla de los reactivos iniciales (precursor, alcohol, agua y catalizador) llevan a cabo una reacción de hidrólisis.

En este proceso existen dos tipos de precursores: los orgánicos y los inorgánicos. Por el que hace los orgánicos podemos encontrar sales metálicas, silicatos, aluminatos, etc., en cambio los inorgánicos son los más utilizados entre ellos se encuentran los alcóxidos metálicos.



donde M es un metal (Al, In, Ti, Zr, Sn, Pb, Cr, Ta, etc.) o un metaloide (Si), R es un grupo alquil (CH_3 , C_2H_5 , etc.), z es la valencia del elemento.

Los alcóxidos más utilizados en los estudios de sol gel son los de base Silicio ($Si(OR)_4$) debido a que tienen una baja electronegatividad, respecto los otros alcóxidos metálicos, hecho que provoca que sean más electrofílicos, y por lo tanto, menos estables durante de hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas. Aun así, la alta reactividad de los alcóxidos metálicos provoca que se tenga que tener mucha precisión en la humedad y las condiciones de hidrólisis a la vez de formar geles para evitar precipitados. [3]

Dentro del grupo de precursores orgánicos encontramos los alquilalcóxidos ($M(OR)_{z-x}(R)_x$), en los cuales el grupo alquilo se encuentra unido directamente por el átomo metálico. Este tipo de grupo, tiene como peculiaridad que no se hidroliza y se mantiene en la estructura del gel, el cual se eliminado después de realizar el tratamiento térmico, a pesar de que puede aguantar en la estructura de gel hasta temperaturas de aproximadamente 500°C.

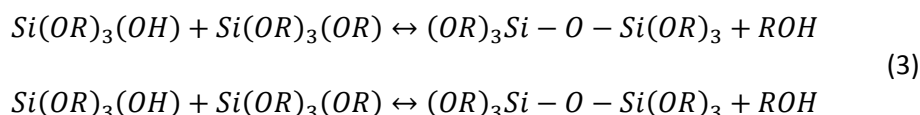
Por lo tanto, el proceso de hidrólisis de un alcóxido metálico, se define como la reacción dada cuando una molécula de agua interacciona con la alcóxido, de forma que permite reemplazar uno ligando OR por un grupo hidroxilo (2). [2]



2.1.2 Condensación

La condensación es la reacción en la que dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante una reacción de condensación o polimerización, formando cadenas naturales M-O-M, liberando una molécula de agua o alcohol.

Por lo tanto, en el caso de los alcóxidos de Silicio (utilizados en el presente trabajo), formarían enlaces siloxanos (Si-O-Si), liberando una molécula de agua o alcohol, dando a lugar a dos posibles reacciones (3). [2]



La condensación puede influir en el aumento de la temperatura, pero si se añade un catalizador, ayudará con la reacción y con la estructura del material. De este modo en un medio ácido, se obtendrá una estructura tridimensional y compacta, en cambio, en un medio básico, las partículas aumentarán de dimensión formando geles coloidales.

El proceso de policondensación tiene gran influencia en el tiempo de gelificación, puesto que es el inverso de la velocidad de reacción de condensación. [3]

Por lo tanto, mediante el conjunto de reacciones de hidrólisis y condensación se pueden obtener estructuras bastante ramificadas, hasta el punto que, una completa condensación podría producir óxidos compactos. [2]

2.1.3 Factores importantes en la reacciones de hidrólisis y condensación

Las reacciones producidas en la hidrólisis y la condensación dependen de diferentes factores cómo: los tipos de precursores alcóxidos, los disolventes, los tipos de catalizadores y la relación agua/alcóxidos.

2.1.3.1 Tipos de precursores alcóxidos

La utilización de precursores alcóxidos es importante a la vez de obtener materiales compuestos, puesto que la solubilidad y reactividad pueden tener una gran variedad, según la electronegatividad del metal, así como, su capacidad para aumentar el número de coordinaciones N.

Aun así, la reactividad de los precursores orgánicos dependerá del número de especies R no hidrolizables que presenten, hecho por el cual los alcóxidos ($M(OR)_z$) tienen menor velocidad de hidrólisis y condensación que los alquilalcóxidos ($M(OR)_{z-x}(R)_x$). [2]

Los alcóxidos más utilizados en los estudios de sol gel son los de Silicio ($Si(OR)_4$) debido de que tienen una baja electronegatividad respecto los otros alcóxidos metálicos, hecho que provoca que sean más electrofílicos, y por lo tanto menos estables durante de hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas.

Aun así, la alta reactividad de los alcóxidos metálicos obliga que haya una estricta precisión de la humedad y las condiciones de hidrólisis para formar geles para evitar precipitados. [3]

Por otro lado, la velocidad de hidrólisis es inversamente proporcional a la medida de grano de los grupos OR, y mayor en la especie $Si(OR)_3$ respecto a la $Si(OR)_4$.

La velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación se pueden controlar a través de dos vías, una de ellas es modificar a través de la adición de enlaces multidentales (por ejemplo: acetil-acetona o aminoalcohol) los cuales forman estructuras tipos quelato. Aun así, se consigue reducir la funcionalidad efectiva y la velocidad de hidrólisis y condensación de las

especies precursoras. La otra vía es a partir de realizar una prehidrólisis de las especies, que tengan poca velocidad de hidrólisis, antes de adicionar el alcóxido que se hidroliza más rápidamente. [2]

2.1.3.2 Función del disolvente

La insolubilidad que presenta el agua con los alcóxidos requiere la necesidad de utilizar disolventes. Los disolventes más utilizados son los alcohólicos, puesto que permiten aumentar la solubilidad del medio, de forma que se consigue homogeneizar la solución y en gran parte la reacción de hidrólisis.

Aun así, es importante la utilización del mismo tipo de alcohol que genera la hidrólisis de los radicales orgánicos de alcóxidos para evitar reacciones parasitarias (fenómenos de re-esterificación), los cuales provocan un cambio de los grupos orgánicos enlazados con el metal y la modificación de la velocidad de reacción.

Otro factor importante es la cantidad de alcohol utilizado puesto que elevadas cantidades, puede producir un aumento considerable de la viscosidad, haciendo que se reduzca el coeficiente de difusión de las especies reactivas en la disolución y la velocidad de hidrólisis, hasta el punto de poder inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante la etapa de hidrólisis. [2, 3]

Entre los alcoholes más utilizados, se encuentran el metanol, el etanol y el propanol. [2]

2.1.3.3 Función del catalizador

El uso del catalizador es un factor importante puesto que permite variar la velocidad de reacción y la estructura resultante del proceso de hidrólisis y condensación, según si se ha efectuado en condiciones básicas o ácidas. La influencia del catalizador se puede distinguir según el tiempo que tarda el sol al gelificar bajo las mismas condiciones, aunque, por una misma cantidad es más efectivo un catalizador ácido que básico. [3]

En condiciones básicas, la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación y la reacción es producida por un ataque nucleofílico (Fig.2), es decir, el átomo de silicio que está enlazado con el átomo de oxígeno más electronegativo y rodeado del grupo OR, presenta una situación favorable por un ataque del grupo OH^- . Este ataque y el desprendimiento del grupo OR, dependerá de la medida y carga de ambas especies.

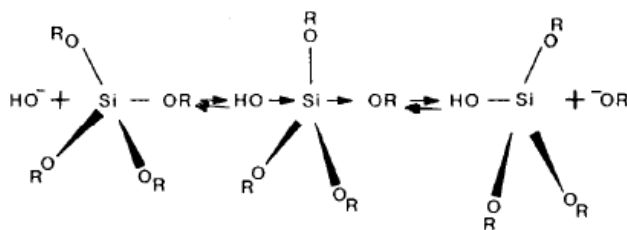


Figura 2. Mecanismo de reacción mediante un ataque nucleofílico [2]

Aun así, las especies poliméricas mayores tienden a reaccionar con las menores formando estructuras de mayor medida y densamente entrecruzadas. El crecimiento de los polímeros viene dada por la adición de monómeros a “clusters”, los cuales generan partículas densas. [2]

En condiciones ácidas, la velocidad de hidrólisis es más rápida que la velocidad de condensación y la reacción es producida por un ataque electrofílico del grupo alcóxido (Fig.3), es decir, los iones H^+ , que provienen de los ácidos se enlazan con el átomo de oxígeno proveniente del grupo alcóxido y el agua se une con el átomo de Si positivo desprenden otro ion H^+ . [2, 3]

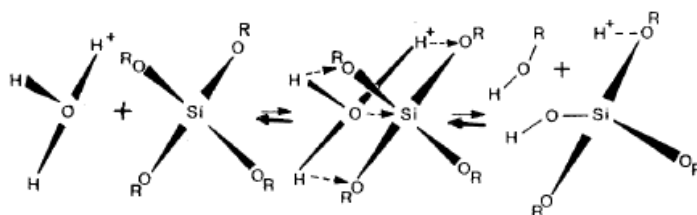


Figura 3. Mecanismo de ataque electrofílico [2]

Cuando se obtienen dispersiones coloidales diluidas son debidas a un alto valor de pH y un exceso de agua, las cuales no forman una red tridimensional. [2]

Aun así, un alto contenido de ácido puede provocar reacciones de re-esterificación y trans-esterificación. [3]

2.1.3.4 Relación agua/alcóxido

Durante las reacciones de hidrólisis y condensación el agua juega un papel importante.

En las reacciones de hidrólisis, la reacción molar agua/alcóxido $\left(r = \frac{H_2O}{alcóxido}\right)$ (4) llamada r , juega un papel importante y determina la cantidad de co-disolvente y la velocidad necesaria por esta reacción, puesto que cuando mayor sea el valor de r mayor será la velocidad de reacción.

Esta reacción molar también se ve afectada en el tiempo de reacción de hidrólisis, ya que:

- $r \leq 2$, contiene baja cantidad de agua, por tanto se obtienen tiempos elevados de hidrólisis.
- $r \geq 2$, contiene una cantidad media de agua, por tanto se obtienen aproximadamente 4h de hidrólisis.
- $r \geq 10$, contiene una alta cantidad de agua, por tanto en 1 hora, aproximadamente se completa la reacción de hidrólisis.

Aun así, la proporción de agua también tiene una relación directa con la velocidad de reacción de hidrólisis, puesto que cuando la cantidad de agua es baja, la velocidad de hidrólisis es muy lenta debido a la reducción de uno de los reactivos, en cambio, cuando la proporción de

agua es elevada, diluye los precursores haciendo que aumente el tiempo de la reacción y por lo tanto, aumenta también el tiempo de la gelificación. [3]

Por tanto, es importante el control de la proporción de agua para llevar a cabo una reacción de hidrólisis adecuada. [3]

En las reacciones de condensación, el valor de la relación molar agua/alcóxido determina 3 situaciones:

- $r = 4$, la condensación empieza antes de completarse la reacción de hidrólisis y es de esperar que se produzca la reacción por interacciones “cluster-cluster”.
- $r < 2$, favorece la creación de alcohol durante la reacción de condensación.
- $r > 2$, favorece la creación de agua durante la reacción de condensación, haciendo que los grupos OR no hidrolizados reduzcan la funcionalidad y promuevan la formación de estructuras ramificadas débiles formando sistemas más viscosos. [3]

Por otro lado, también tiene un papel importante el agua en el catalizador, puesto que en el caso de concentraciones con catálisis ácida, si la cantidad de agua concentrada es baja se obtienen estructuras poliméricas lineales, en cambio, en concentraciones más elevadas se obtienen polímeros altamente entrecruzados que forman redes tridimensionales y geles monolíticos.

Aun así, si se obtienen elevadas concentraciones de agua, tanto por catálisis básica como ácida, se forman especies que se comportan como partículas densas. [2]

2.1.4 Gelificación y envejecimiento

En la transición Sol-Gel, el gel se obtiene cuando el sol coloidal empieza a formar agregados que se entrecruzan de forma que van aumentando la medida y uniéndose entre otros, de forma que va aumentando progresivamente la viscosidad, hasta llegar en su punto de obtener un agregado gigante que ocupa toda la superficie, momento por el cual habrá llegado a su punto de gelificación (t_g), punto donde la viscosidad ha aumentado bruscamente debido a la formación de una red tridimensional continua. [2, 3]

En el caso del alcóxido de silicio, cuando se forma la red tridimensional, el fluido pasa a tener un comportamiento elástico.

En tiempo de gelificación dependerá de varios factores que aceleran la gelificación, que son: la temperatura, el incremento de la relación H_2O /alcóxidos, el aumento de la concentración de alcóxidos y el incremento del pH.

Aun así, existe otra forma de medir el tiempo de gelificación, según Sack y Sheu, a través de la tangente de pérdidas (5) [3]:

$$\tan(\delta) = G''/G' \quad (5)$$

dónde: G'' es el módulo de pérdida, i G' el módulo de almacenaje.

Por otro lado, la velocidad tiene un papel importante en la gelificación, puesto que una velocidad de gelificación alta, genera estructuras abiertas y bastas debido a una rápida unión de las aglomeraciones presentes al sol sin la posibilidad de una posterior reordenación. [2]

A pesar de haber llegado a la gelificación, en la red sólida inmersa en el líquido se siguen produciendo reacciones de condensación y los agregados menores se van uniendo en la red tridimensional de forma que va aumentando la rigidez del gel. Este cambio de estructura y propiedades del gel se denomina envejecimiento. [3]

El envejecimiento se puede dividir en tres etapas, que son la polimerización, la sinéresis y la maduración. [3]

- La polimerización, es el incremento de conectividad en la red producida por las reacciones de condensación. En este proceso se pueden volver a dar reacciones de hidrólisis y reesterificación.
- La sinéresis, es el encogimiento o contracción espontánea de la red de gel influida por la atracción entre partículas y expulsión de líquidos de los poros. Este líquido fluye según la ley de Darcy, estableciendo que el flujo J es proporcional al gradiente de la presión del líquido $\nabla(P_L)$ (6) [3]

$$J = \frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad (6)$$

dónde: η_L es la viscosidad del líquido, y D es la permeabilidad del líquido.

- La maduración, es el proceso de disolución y re-precipitación de monómeros dados por las diferencias de solubilidad entre superficies con diferente radio de curvatura.

En esta etapa se pueden producir fenómenos de transformación de fase producidos por la segregación del líquido en dos o más fases, así como, la formación de cristalizaciones por precipitación. [3]

Por otro lado, este proceso da lugar a una disminución de la porosidad del gel, así como un aumento de la viscosidad y de la rigidez de la red, factores que influirán en las posteriores etapas de secado y sinterizado del material. [3]

2.1.5 Secado y sinterizado

En la etapa de secado y sinterizado, suceden diferentes transformaciones químicas y deformaciones de red, donde el gel pasa a formar un vidrio.

Estas transformaciones son debidas al cambio de gel húmedo a gel seco, las cuales se producen por la desorción física del agua y de los disolventes a las paredes de los poros, así como, una contracción progresiva y endurecimiento de este (gel).

Esta etapa es la que presenta más dificultades del proceso Sol-Gel, acompañada de una limitación para obtener piezas monolíticas de grandes medidas o formas complicadas.

Esta etapa de secado se divide en 3 procesos: evaporación, contracción y flujo del fluido a través del poro. Aun así, algunos autores como Sherwood, Cooper, Simpkins y Scherer han dividido el proceso de secado en dos periodos o estados, denominados: periodo de velocidad constante (CRP) y periodo de velocidad de caída (FRP).

En el periodo de velocidad constante (CRP) se produce una evaporación y expulsión del líquido desde el interior hacia la superficie debido a una contracción de red. A medida que se produce la evaporación del líquido, el sólido va siendo más rígido y la porosidad va disminuyendo, manteniendo una velocidad constante en todo el proceso.

El inicio de esta evaporación origina grandes tensiones superficiales que pueden iniciar las grietas, estas dependen de la velocidad de evaporación de los disolventes y son inversamente proporcionales a la medida del poro. Por lo tanto grandes medidas del poro tienden a reducir la formación de grietas del gel, las cuales se pueden evitar disminuyendo la velocidad de secado y una eliminación controlada del disolvente.

En el periodo de la velocidad de caída (FRP) se produce la expulsión del líquido del gel por difusión en forma de vapor, a pesar de que, de forma secundaria y con menor medida, se produce una evaporación del líquido que todavía se mantiene a la superficie.

En esta etapa de secado, las grietas del gel pueden ser producidas por una falta de contracción uniforme que puede ser debida a gradientes de temperatura, heterogeneidad en la composición y/o velocidad de diferentes reacciones locales. [2]

Según cómo se lleva a cabo el proceso de secado, se pueden obtener xerogeles, cuando el proceso se lleva a cabo en condiciones normales (velocidades de evaporación lentas) en el cual se genera una presión superficial que provoca la contracción de la red, reduciendo el volumen entre un 5% y un 10% del volumen inicial, o bien aerogeles, cuando el proceso se lleva a cabo en condiciones supercríticas (material con compresión y densidad muy baja) con una fracción del sólido de un 1%, los cuales son materiales ligeros, muy porosos y quebradizos. [3]

Aun así, la presencia de poro de diferentes medidas puede ser perjudicial para la formación de grietas en el gel, puesto que los poros de medida pequeña están sometidos a grandes tensiones, en cambio, los poros grandes, están sometidos a menores contracciones, formulando diferencias de tensión.

También se pueden utilizar otras vías de control del secado, como el adición de plastificadores, la modificación orgánica de los precursores, la utilización de enlace polidental (como el caso de la β -dicetona) o la adición de compuestos orgánicos (como la Formamida o el Glicerol), que son controladores de secado (DDCA), que al disolverlos en la disolución inicial permiten disminuir la velocidad de secado y/o aumentar la medida del poro, debido a que son sustancias que aceleran el secado y el endurecimiento del gel, pero a la vez, pueden dar problemas durante la sinterización.

El gel seco que se ha obtenido en estos procesos, es tratado térmicamente para obtener un vidrio homogéneo y denso, a partir de un proceso de consolidación.

Por lo tanto, en esta etapa se produce la carbonización y eliminación de los grupos orgánicos residuales y la consolidación polimérica, así como, la formación y eliminación de poro y la sinterización por flujo viscoso. Según cómo se hayan llevado a cabo las diferentes etapas del proceso de secado y sinterizado, se han obtenido diferentes grados de densificación, puesto que en catálisis ácida, la sinterización del gel permite obtener materiales más densos respecto los de catálisis básica. [2]

2.2 Recubrimientos de Sol-Gel

En este apartado se comentan las principales características que presentan los recubrimientos Sol-Gel, así como, la principal técnica de disposición del recubrimiento sobre el sustrato.

2.2.1 Características de los recubrimientos Sol-Gel

En la actualidad, una buena parte de los recubrimientos protectores son de origen orgánico puesto que proporcionan densidad y flexibilidad, pero como inconvenientes presentan una baja durabilidad en condiciones atmosféricas, debido a la permeabilidad del O_2 y H_2O , y no pueden ser utilizados a elevadas temperaturas, motivos por el cual es necesario un mantenimiento de estos recubrimientos puesto que, con el paso del tiempo, será necesario volver a recubrir las piezas. Aun así, para conseguir recubrimientos con mejor propiedades, es necesario la utilización de materiales de origen inorgánico, puesto que, respecto a los orgánicos, proporcionan una mayor durabilidad, alta resistencia al desgaste y al rayado, y una mejor adhesión sobre los sustratos metálicos, pero debido de al mayor coste que presentan estos tipos de recubrimientos hay una cierta dificultad en su introducción en el mercado.

Los recubrimientos Sol-Gel están formados por materiales cerámicos formados a partir de componentes híbridos (componentes orgánicos e inorgánicos) mezclados con sistemas poliméricos, los cuales pueden combinar las características que proporcionan los componentes orgánicos y los componentes inorgánicos conjuntamente con sistemas poliméricos, y proporcionan unas ventajas respecto otros recubrimientos convencionales protectores, cómo son: [4]

Temperatura de procesamiento más baja que en otros sistemas equivalentes por la obtención, por rutas convencionales, de la misma solución final (permitiendo la sinterización hasta $500^{\circ}C$), hecho que evita que se produzca transformaciones de fase o precipitación de carburos en sustratos metálicos.

- Reducción de las limitaciones presentadas por los componentes inorgánicos.
- Obtención de capas densas, sin defectos y resistentes al rayado.
- Facilitan la incorporación de fases secundarias, así como, iones metálicos y partículas.
- Alta homogeneidad estructural de los materiales resultantes.
- Alta pureza en los compuestos resultantes.
- Diversidad de compuestos químicos.

- Estabilidad térmica y química.
- Muy buena protección contra la oxidación y corrosión.
- Posibilidad de recubrir sustratos muy variados, como el caso del vidrio, cerámicos y metales. [2, 4]

Aun así, este tipo de recubrimientos presentan una serie de desventajas:

- Alto coste de los reactivos utilizados en la formación inicial del sol.
- Fabricación limitada por la obtención de grandes cantidades de piezas debido a la contracción que sufre el material durante el secado y sinterización.
- Dificultad en la obtención de capas con espesor grueso (superior a 2 μm). [2]

2.2.2 Técnicas de deposición del Sol-Gel

Al finalizar los procesos de obtención del recubrimiento, se tiene que depositar este recubrimiento sobre los diferentes sustratos (vidrio, cerámica, metal o plástico).

La deposición del gel se puede realizar mediante diferentes técnicas, entre las más utilizadas se pueden destacar: centrifugado, polvorización o inmersión ("Dip-Coating"), esta última es la más utilizada y la que se ha utilizado en este proyecto. [2,5]

Estas técnicas representan ciertas ventajas respecto a las técnicas de deposición convencionales (CVD, polvorización/condensación, etc.), las cuales son:

- Gran cantidad de elementos disponibles.
- Estructuras o partículas complejas contenidas en la solución que se pueden depositar en el sustrato.
- Deposición en sustratos de formas complejas y gran medida, así como, sustratos que necesiten tratamientos térmicos de baja temperatura.
- Equipos utilizados en la deposición más simples (utilización de procesos mecánicos) y económicos. [2]

A continuación se desarrollará con detalle la técnica de inmersión o "Dip-Coating, puesto que es la técnica utilizada en este proyecto.

2.2.2.1 Técnica de recubrimiento por inmersión o Dip-Coating

La técnica de inmersión "Dip-Coating", es un proceso muy preciso y controlado de inmersión y extracción de un sustrato en un recipiente o depósito líquido, para obtener la deposición de una capa en el material. El sustrato se introduce hasta que quede recubierto y posteriormente, se extrae con una velocidad constante, de forma que se establece unos regímenes estacionarios que intervienen en el gel, el sustrato y la atmósfera. Se obtienen dos capas, una interior que queda adherida sobre el sustrato en forma de película y una exterior que devuelve de nuevo al depósito líquido. [2, 5]

Es una técnica muy utilizada en proyectos de investigación de nanomateriales de ingeniería y en muchos productos químicos.

Esta técnica se divide en 4 etapas (Fig.5):

- Inmersión del sustrato dentro de la disolución o gel.
- Colocar y mantener la muestra en posición vertical.
- Extraer la muestra con una velocidad constante.
- Controlar el espesor de la película a través de la velocidad y la viscosidad. [17]

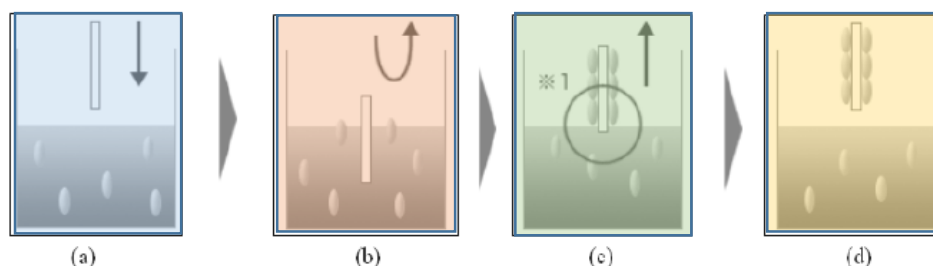


Figura 4: Etapas del proceso Dip-Coating [5]

Esta técnica se utiliza, principalmente, en recubrimientos Sol-Gel, puesto que permite obtener un espesor más grande en las películas de recubrimiento, así como, controlar y determinar la velocidad de deposición y viscosidad de la solución de forma precisa, permitiendo que estas películas sean muy uniformes y de alta calidad.

Hay varios factores que tienen influencia en los resultados obtenidos en la película de recubrimiento, que son [5]:

- Superficie del sustrato inicial.
- Tiempo de inmersión.
- Velocidad de extracción.
- Cantidad de veces que se realiza la inmersión.
- Composición de la disolución o gel.
- Concentración i temperatura.
- Humedad ambiental.
- pH de la solución

3 El magnesio

3.1 Propiedades del magnesio

El Magnesio es un elemento químico, cuyo símbolo es Mg. Es un metal ligero pero considerablemente duro. Es uno de los elementos más abundante de nuestro planeta, ocupando el 2% de este, aunque en estado puro no se puede encontrar en la naturaleza.

La estructura del magnesio está compuesta por una red hexagonal. Esta posee pocos planos de deslizamiento y esto hace que este material tenga poca resistencia mecánica además de ser frágil, tener baja ductilidad y ser fácilmente mecanizable. Estas características imposibilitan su utilización en estado puro como material estructural, por ello se alea y trata térmicamente para mejorar dichas propiedades mecánicas aprovechando su ligereza, y ser utilizado posteriormente como metal estructural que posee una excelente relación resistencia-peso.

Es un gran competidor, junto con el aluminio, en las aplicaciones que exigen metales de baja densidad y elevada resistencia específica. Sin embargo, el magnesio y sus aleaciones tienen muchas desventajas que limitan su uso generalizado. En primer lugar el magnesio posee un coste económico más elevado que el aluminio, presenta dificultades para ser conformado por fundición, porque en estado líquido se oxida rápidamente, por lo que es preciso protegerlo mediante atmósferas no oxidantes.

Por otra parte, gracias a la baja densidad que presenta, las aleaciones de magnesio son utilizadas, para aplicaciones aeronáuticas y en el campo de la automoción, siendo en este último el que más uso realiza del material. [6]

Para poder beneficiarse de las características del magnesio se tiene que encontrar una manera de aumentar la resistencia a la corrosión del material, ya que uno de los principales problemas de la utilización del magnesio es la elevada tendencia a sufrir corrosión.

Hasta ahora se han utilizado distintas pinturas para elaborar una capa que elimine la posibilidad de corrosión, uno de los problemas es que esta protección consta de diferentes capas, ya que cada una tiene unas propiedades concretas. La primera capa prepara la superficie, proporcionando una buena adherencia al resto de capas. Posteriormente otra capa mejora la estética, y dependiendo del acabado que se desee pueden existir más capas. Algunas de las capas contiene derivados cromatados, y estos en la legislación vigente son contaminantes ya que tiene propiedades tóxicas además de propiedades perjudiciales para el medio ambiente, es por eso que se está erradicando su utilización. Además añadir que para asegurar un buen acabado y adherencia pueden existir dos tipos de secado de la pintura, uno es el horno de curado donde la temperatura puede alcanzar los 150°C y el otro sistema para las pinturas más actuales se denomina horno de polimerización donde se pueden llegar a temperaturas de 220°C. [7]

3.2 Clasificación y designación de las aleaciones de magnesio

Hay varias formas de designación para las aleaciones de magnesio pero ya que no existe una nomenclatura internacional para la designación de este tipo de aleaciones, la más reconocida internacionalmente, es la utilizada por la ASTM B 94 (American Society for Testing and Material).

De acuerdo con este tipo de norma, las aleaciones de magnesio se designan por dos letras mayúsculas seguidas por dos o tres números. Las letras representan los dos elementos aleantes principales en la aleación (tabla 1). La primera letra indica el primer elemento que tienen la concentración más elevada y la segunda el elemento que sigue en importancia. El primer número que sigue a las letras indica el tanto por ciento en peso del elemento de la primera letra y el segundo número significa el tanto por ciento en peso del elemento de la segunda letra, un ejemplo que detalla lo explicado es el siguiente, la aleación AZ91 la cual presenta como aleante príncipe el aluminio (letra A), el primer número indica que este elemento está en un 9%, además la aleación contiene Cinc (letra Z) en un 1%. En el caso que una letra siga a los números (A, B, etc.) ello significa que ha habido una modificación en la aleación. [6]

Tabla 1: Simbología empleada para aleaciones base magnesio según norma ASTM B 94 [6]

Letra	Material aleante	Letra	Material aleante
A	Aluminio	M	Manganeso
B	Bismuto	N	Níquel
C	Cobre	P	Plata
D	Cadmio	Q	Plomo
E	Tierras raras	R	Cromo
F	Hierro	S	Silicio
G	Magnesio	T	Estaño
H	Torio	V	Arsénico
J	Fósforo	W	Itrio
K	Circonio	Y	Antimonio
L	Berilio	Z	Cinc

Por último, este tipo de designación puede ir precedida por un último término, el cual indica el tipo de trabajo o tratamiento térmico que se le ha aplicado. A continuación, en la tabla 2, se muestran los trabajos o tratamientos térmicos utilizados en las aleaciones base magnesio. [6]

Tabla 2: Designación para algunos de los tratamientos térmicos empleados en las aleaciones base magnesio según ASTM B 94 [6]

Designación	Tipo de tratamiento
F	Como se fabrica (colada o forja)
O	Recocido, recristalizado (solo forjado)
H	Endurecimiento por deformación (sólo forjados)
H2	Endurecimiento por deformación parcialmente recocido
H3	Endurecimiento por deformación y estabilizado
W	Tratamiento térmico de solución
T	Tratamiento térmico para estabilizar F, O o H
T3	Tratamiento térmico de solución y trabajo en frío
T4	Tratamiento térmico de solución
T5	Solo artificialmente envejecido
T6	Tratamiento térmico de solución y envejecimiento artificial
T8	Tratamiento térmico de solución, trabajado en frío y envejecido artificialmente
T9	Tratamiento térmico de solución, envejecido artificialmente y trabajado en frío
T10	Envejecido artificialmente y trabajado en frío

3.3 Aleación de Magnesio AZ-91D

La aleación estudiada en este proyecto es la AZ91D siendo esta la más comúnmente utilizada entre las aleaciones de magnesio.

En este proyecto el recubrimiento se realiza sobre la aleación de magnesio AZ91D, por lo que como aleante principal se presenta el aluminio (letra A), con un porcentaje en peso del 9%, y luego como segundo aleante nos queda el zinc (letra Z), con un porcentaje en peso del 1%. Estos serían los aleantes con más porcentaje, pero hay otros aleantes en menor medida que podemos ver en la siguiente tabla 3: [8]

Tabla 3: Elementos que forman el magnesio AZ91D % en peso [6]

Elemento	Porcentaje
Al	8,3 - 9,7
Cu	Máx. 0,03
Mg	Resto
Fe	Máx. 0,005
Ni	Máx. 0,002
Zn	0,35 - 1
Mn	0,15 - 0,5
Si	Máx. 0,1
Otros metales	Máx. 0,02

4 Procedimiento experimental

4.1 Preparación de las muestras

4.1.1 Tronzadora metalográfica

Para cortar las muestras se ha utilizado una tronzadora marca Struers, modelo Labotom-3 (Fig.5), refrigerada por taladrina que evita el sobrecalentamiento del material además de lubricar la zona de corte. También posee una cúpula que aísla la zona de corte para mayor seguridad. El disco de esta tronzadora puede llegar a una velocidad de giro de 2845 r.p.m.



Figura 5: Cortadora Struers

4.1.2 Agitador magnético

Con el objetivo de obtener una buena homogeneización de la solución es necesaria una velocidad constante de agitación. Para conseguirlo se utiliza un agitador magnético de la marca Ovan micromix (Fig.6). Este agitador funciona introduciendo en la solución una pieza metálica que posteriormente consigue un movimiento rotatorio a unas revoluciones determinadas mediante magnetismo.

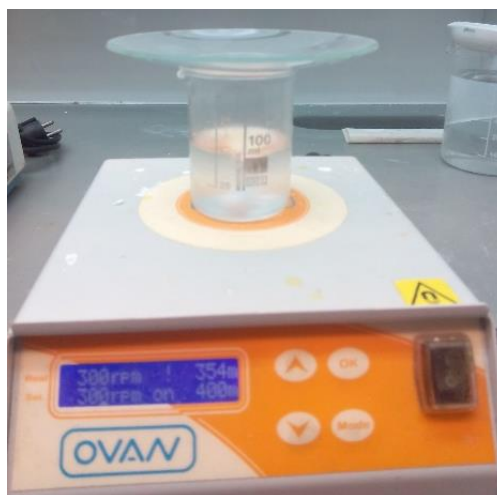


Figura 6: Agitador Ovan

4.1.3 Máquina de control numérico

Para asegurar una velocidad de inmersión constante del material en la disolución se utilizó una fresadora concretamente el desplazamiento en el eje Y (Fig.7), dicho desplazamiento está controlado por un mecanismo de control numérico con el que se logra controlar la velocidad del brazo que realiza el desplazamiento vertical.



Figura 7: Máquina CNC emco F1-cnc

4.1.4 Horno

El horno utilizado para el curado de las muestras permite llegar hasta temperaturas de 1.500 °C, siendo para nuestro caso necesario una temperatura de entre 160 y 200 °C. Concretamente se trabajó con un horno Hobersal ASH (Fig. 8).

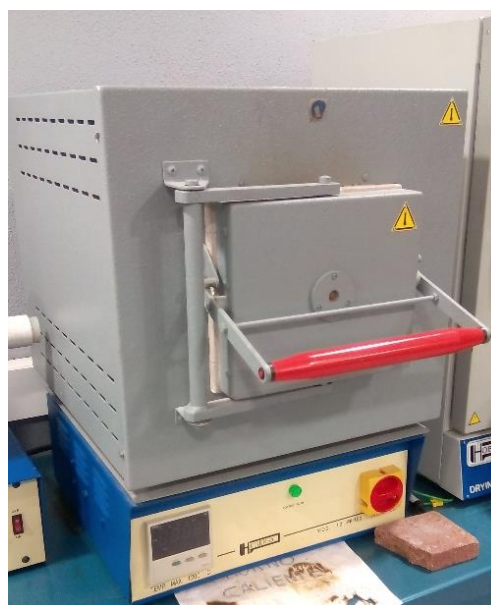


Figura 8: Horno Hobersal ASH

4.1.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La función fundamental de un microscopio electrónico de barrido (SEM) es obtener imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo. Si se cuenta además con un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), puede identificar los elementos existentes en las áreas de observación. [9]

La Fig.9 muestra de manera esquemática el funcionamiento de un microscopio SEM.

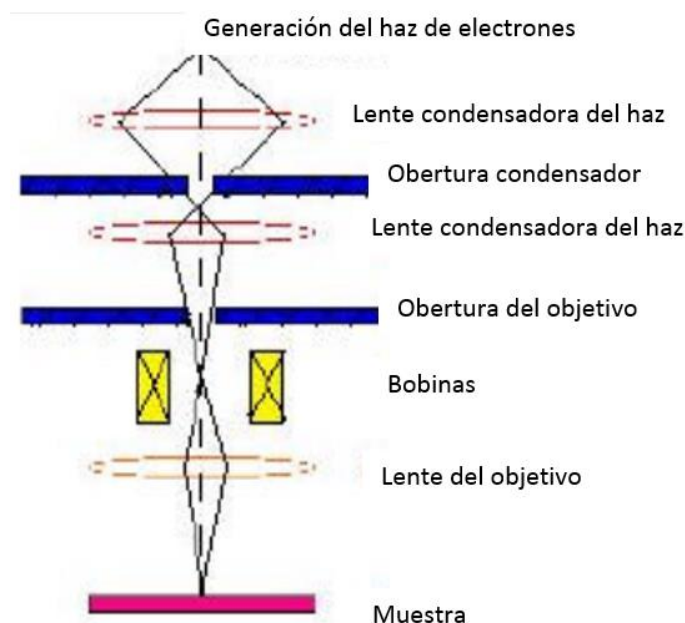


Figura 9: Esquema funcionamiento SEM [9]

Su funcionamiento se basa en la incidencia de un haz de electrones muy concentrados sobre la muestra a investigar, que provoca la emisión, entre otras señales, de electrones secundarios y rayos X característicos. Los primeros, por su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial dan lugar a la formación de las primeras imágenes microscópicas mientras que los rayos X proporcionan información sobre la composición elemental de la muestra. [9]

El SEM explora la superficie de la muestra punto por punto de forma parecida a un barrido de un haz de electrones en la pantalla de un televisor. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por el dispositivo electrónico. Cada punto elegido de la muestra corresponde a un pixel en el monitor de televisión. Cuanto más grande sea el número de electrones contados por el dispositivo, más grande será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se representa toda la imagen de la misma manera en el monitor. [9]

Los microscopios SEM pueden ampliar los objetos hasta 200.000 veces. Son una herramienta de estudio muy útil ya que pueden producir imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

El microscopio electrónico utilizado en este proyecto (Fig.10) permite obtener una imagen ampliada de un objeto utilizando su interacción con los electrones. Está formado por

un cañón de electrones obtenidos por el calentamiento de un filamento mediante una fina punta metálica dentro de un campo eléctrico y posteriormente acelerados por un ánodo sometido a un potencial adecuado. A continuación atraviesan una serie de lentes electrónicas constituidas por electroimanes perforados por un canal, el eje del cual coincide con el del microscopio donde se ha creado un vacío de 10^4 a 10^7 mm de mercurio. [9]



Figura 10: Microscopio Jeol JSM-5600

4.1.6 Ultramicrodurómetro Fischerscope HCU

Para comparar la dureza de los diferentes recubrimientos de sol-gel utilizamos el ultramicrodurómetro ya que funciona para cargas muy bajas y proporciona gráficas en diferentes puntos de las muestras.

En la figura 11 se muestra el equipo completo. Como se puede observar el penetrador se encuentra sujeto a un eje móvil, que se desplaza verticalmente accionando por un elemento piezoeléctrico. Dos sensores de desplazamiento inductivos miden la posición del penetrador respecto a la muestra y el eje móvil. Una vez el penetrador ha entrado en contacto con la muestra el primer sensor tiene la función de medir la profundidad del penetrador en la superficie de la muestra, en cambio la señal obtenida por el segundo sensor muestra la fuerza que ejerce el penetrador sobre la muestra. Es imprescindible que el equipo trabaje sobre un sistema antivibraciones, ya que si no las vibraciones, harían una manera inviable de poder realizar las mediciones de fuerzas, y de posiciones, de una manera óptima.



Figura 11: Ultramicrodurómetro Fischerscoper HCU

El sistema de medida trabaja en diferentes etapas: inicialmente el extremo del indentador Vickers se aproxima hasta la superficie de la muestra, con una velocidad controlada hasta que detecta el instante inicial de contacto. A partir de este instante aplica una fuerza de intensidad creciente produciendo que el indentador penetre en la superficie de la pieza. Al mismo tiempo que se aplica esta fuerza el sistema mide la profundidad de penetración seleccionando como referencia el instante inicial de contacto. Por último, se retira de forma gradual la carga aplicada, simultáneamente este proceso el sistema mide la recuperación de la deformación producida en el material.

En este trabajo se han utilizado cargas de 20 mN realizando 10 indentaciones diferentes en la superficie del recubrimiento. Hay que tener presente que dado el pequeño espesor de las capas depositadas los resultados no se pueden coger como valores absolutos ya que todos los casos se verán afectados por las propiedades del sustrato. Para evitar este efecto del sustrato se tendrían que utilizar cargas menores utilizando un nanoidentador.

4.1.6.1 Determinación de la dureza universal (HU) o dureza Martens (HM)

La dureza universal (HU) es un método basado en la determinación de la dureza a partir de la relación entre la carga aplicada y el área de la imprenta obtenida bajo una carga activa, es decir, mientras se está aplicando la carga, con esto se puede obtener además de la dureza la deformación plástica y la deformación elástica. La dureza se determina en el momento en que la carga aplicada y la resistencia opuesta por el material llegan a un estado de equilibrio. De esta manera la definición de dureza mecánica se cumple completamente. [10]

Para realizar este ensayo se tiene que utilizar un indentador de forma piramidal Vickers, utilizando la profundidad de penetración h para calcular el área de imprenta, bajo la aplicación de una carga activa F . Mediante la geometría de la pirámide se puede obtener una relación entre el área y la profundidad que penetra que permite calcular la dureza,

$$HU = \frac{F}{A} = \frac{F}{26.46 \cdot h^2} \text{ Nmm}^{-2} \quad (7)$$

La Dureza Universal o Dureza Martens se mide en $\text{N} \cdot \text{mm}^2$ para poder distinguir esta de la dureza Vickers, ya que los valores numéricos de ambos métodos pueden diferir considerablemente. Se ha utilizado la dureza Universal debido a que este método puede ser aplicado a cualquier tipo de material (metales, plásticos o cerámicos).

Normalmente, la diferencia entre la dureza Vickers (HV) y la dureza Universal (HU) o Martens (HM) depende de la magnitud de la componente elástica de la deformación total, esta depende del límite elástico y del módulo de elasticidad del material de la muestra. Además para determinar la dureza Universal es necesario trabajar con cargas muy pequeñas, del orden de mN. Esto quiere decir que la dureza corresponde a un volumen muy pequeño de la muestra, de forma que factores superficiales como tensión superficial o rugosidad entre otros, aumentan su importancia. [10]

Por esta causa resulta imposible establecer una formula general de conversión entre los dos métodos y la única posibilidad es comparar los resultados experimentales obtenidos con un material determinado y con unas condiciones determinadas. [10]

Gracias a una medida constante de carga efectiva i de la profundidad de penetración durante la realización del ensayo, desde cero hasta la carga normal máxima seguido del proceso de descarga, permite obtener una gráfica profundidad-carga aplicada, que permite obtener información de las propiedades elastoplásticas del material (Fig.12).

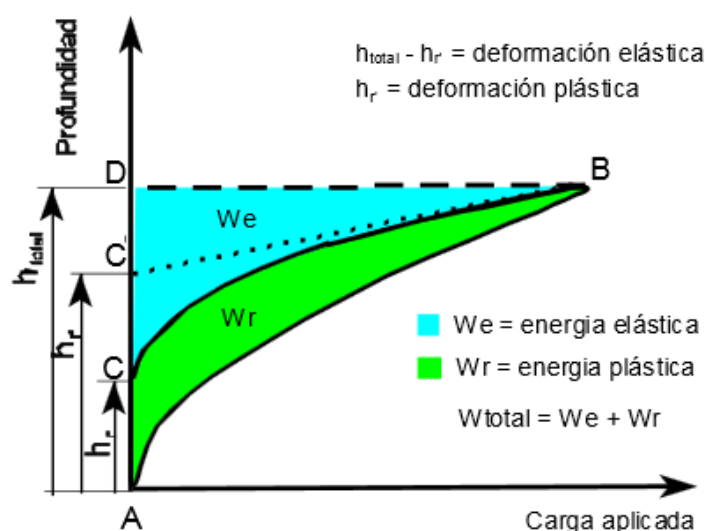


Figura 12: Curva profundidad de penetración-carga aplicada para un ensayo dinámico de indentación [10]

El trabajo mecánico efectuado por la deformación plástica está representado a partir del área que forman las curvas correspondientes al proceso de carga (A-B) y de descarga (B-C-A), esta área es la energía que continúa presente en el material después de realizar el ensayo (W_r). En cambio W_e es la energía desprendida durante el proceso de recuperación elástica que se produce durante la reducción de carga. La relación entre W_r/W_t es una constante característica de cada material. [10]

La forma de la curva “profundidad de penetración-incremento de carga” es debida a causa de las propiedades tanto elásticas como plásticas. En cambio, la forma de la curva “profundidad de penetración-disminución de la carga” es debida únicamente a las propiedades elásticas del material. [10]

Durante el proceso de reducción de carga (descarga), la relación carga/profundidad no es lineal, esto quiere decir que el área de contacto del indentador con la muestra no es constante mientras se lleva a cabo el proceso de descarga. La profundidad de la punta del indentador en el proceso de retirada de la carga varía en una proporción más elevada que la medida del área proyectada por el indentador. [10]

Para la mayoría de materiales, la curva “profundidad-carga” durante el proceso de descarga es principalmente lineal por el valor máximo de carga del ensayo. Cuando se produce este fenómeno se puede afirmar que el área de contacto indentador/muestra es constante. En los momentos iniciales de reducción de carga, la gráfica de “profundidad de penetración” sigue el comportamiento de la “teoría elástica del punzón plano” planteada por Sneddon. Esta teoría explica que por el proceso de penetración de una forma rígida en un cuerpo elástico y con forma axisimétrica, Sneddon propuso la siguiente ecuación: [10]

$$P = \frac{2E}{(1-\nu^2)} \cdot r \cdot f(8)$$

donde P es la carga aplicada, E el Modulo Elástico (Modulo de Young), ν el coeficiente de Poisson, r el radio del punzón y f una fuerza variable que depende de la forma de la imprenta.

Cuando se utiliza un punzón cilíndrico plano, la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$P = \frac{2E}{(1-\nu^2)} \cdot r \cdot h_e(9)$$

de donde se extrae que h_e es la profundidad de penetración del punzón en el cuerpo. Haciendo la suposición que esta relación es aplicable a los materiales elastoplásticos e indentadores de forma piramidal, como explica el modelo de Loubet, este modelo explica que el área circular del punzón se puede igualar al área proyectada por el indentador de forma piramidal, siendo el área de contacto con carga máxima la correspondiente a la deformación plástica.

El modelo de Loubet descompone la deformación elastoplástica de cualquier material en dos componentes: la deformación plástica y la deformación elástica. La figura 14, el dibujo (c) representa la deformación real de un penetrador Vickers, mientras que los dibujos (a) y (b) corresponden a las deformaciones puramente plástica y puramente elástica respectivamente.

De forma que se puede observar que la deformación plástica permanente se encuentra indicada por la profundidad h_p (profundidad de penetración plástica). En cambio, la deformación elástica se encuentra ilustrada por h_e (profundidad de recuperación elástica) (Fig.13).

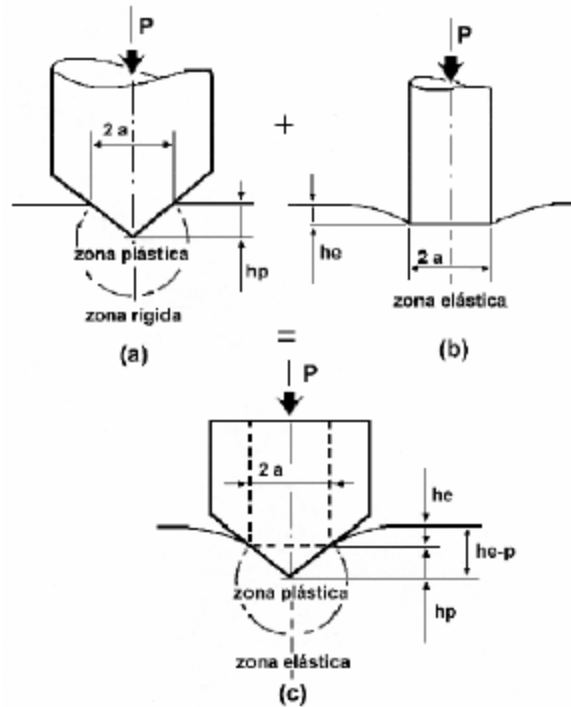


Figura 13: Corresponde a un indentador cilíndrico y un indentador piramidal [10]

De esta manera, el área circular del modelo Sneddon se puede igualar con el área de la huella de un penetrador piramidal, de forma que el área de contacto producida por la penetración elástica es:

$$\pi \cdot r^2 = \frac{D^2}{2} \rightarrow r = \frac{D}{(2\pi)^{1/2}} \quad (10)$$

donde D será la diagonal de la huella Vickers. Aplicando la teoría del punzón plano, h_e se calcula a partir de:

$$h_e = h_t - h'_r \quad (11)$$

siendo h'_r la tangente a la curva profundidad/disminución de carga al valor máximo de carga (grafica anterior).

Finalmente, el Modulo Elástico se podrá calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{E}{(1-\nu^2)} = \frac{P_{max} \cdot (2\pi)^{1/2}}{2D(h_t - h'_r)} \quad (12)$$

Asumiendo las teorías utilizadas para el cálculo del Módulo de Young, el análisis de la curva “profundidad/carga aplicada” también permite determinar la Dureza Plástica, esta se consigue a partir de considerar la profundidad h'_r conjuntamente con la carga máxima aplicada.

Esta Dureza Plástica (H_{plas}) se aproxima bastante más a los valores de Dureza Vickers (HV), en comparación con los valores de Dureza Universal (HU) o Martens (HM), sobre todo en materiales con una componente elástica, We muy elevada.

Para determinar la Dureza Universal o Martens y realizar un estudio de las propiedades elastoplásticas del material, se ha utilizado un ultramicrometro Fischerscope HCU, que utiliza un cabezal con un indentador Vickers y posee un sistema de medición de distancia para poder determinar la profundidad de la huella (con un error de 2 nm). El equipo está controlado por un ordenador con el software correspondiente. Este equipo puede trabajar con cargas que van desde 0,4 mN hasta 1.000 mN. [11]

Además la dureza plástica se puede relacionar a la dureza Vickers tradicional, esto quiere decir que mediante el valor de h_{plas} se puede calcular el área de la huella permanente dejada por el indentador y calcular su diagonal, a partir de aquí se puede realizar un cálculo estimado de la dureza Vickers equivalente,

$$H_{plas} = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \cdot \sin 68}} \rightarrow d^2 = \frac{1,854 \cdot F}{H_{plas}} \quad (13)$$

si se sustituye el valor de d^2 en la ecuación 7, se obtiene la relación entre la dureza plástica y la dureza Vickers que permitirá calcular el error con la dureza Vickers obtenida experimentalmente, [11]

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{1,854 \cdot F / H_{plas}} = 0,102 \cdot H_{plas} \quad (14)$$

4.1.7 Campana de extracción de gases

La campana de extracción de gases es un instrumento de ventilación que se utiliza en laboratorios que trabajan con gases y productos químicos. Esta campana permite capturar y expulsar las emisiones de gases generadas por las sustancias o en las soluciones que se realicen. Pudiendo ser estas nocivas para el humano o para el medio ambiente.

En el laboratorio concretamente se utilizó el modelo Quimpol FL 2057 (Fig.14), para realizar el sol-gel y la manipulación de los elementos que lo componen.



Figura 14: Cabina extractora de gases Quimpol FL 2057

4.1.8 Equipo potenciostato

La corrosión que habitualmente se produce a una velocidad determinada por un equilibrio entre las reacciones electroquímicas opuestas. La primera de estas reacciones es la anódica. En la que se oxida un metal, liberando electrones en el metal y la segunda es la reacción catódica en la que una solución (a menudo de O_2 o H^+) se reduce, la eliminación de electrones del metal. Cuando estas dos reacciones están en equilibrio, el flujo de electrones de cada reacción es equilibrada, y no hay flujo de electrones neto (corriente eléctrica). Las dos reacciones pueden tener lugar en un metal o en dos metales diferentes (o en los sitios de metal) que están conectados eléctricamente. [12]

El diagrama que obtenemos en la experimentación es el siguiente (Fig. 15). El eje vertical es el potencial y el eje horizontal es el logaritmo de la corriente absoluta (Fig. 15). La corriente teórica para las reacciones, anódica y catódica se muestran como líneas rectas. La línea curva es la corriente total la suma anódica y catódica. Esta es la corriente que se mide cuando usted barre el potencial del metal con su potenciostato. La punta afilada en la curva es en realidad el punto donde la corriente cambia de signo como los cambios de reacción de anódica a catódica, o viceversa. La punta afilada se debe a la utilización de un eje logarítmico. El uso de un eje de registro es necesario debido a la amplia gama de valores de corriente que debe ser representada durante un experimento de corrosión. Debido al fenómeno de la pasividad, no es raro para que la corriente cambie por seis órdenes de magnitud durante un experimento de corrosión. [12]

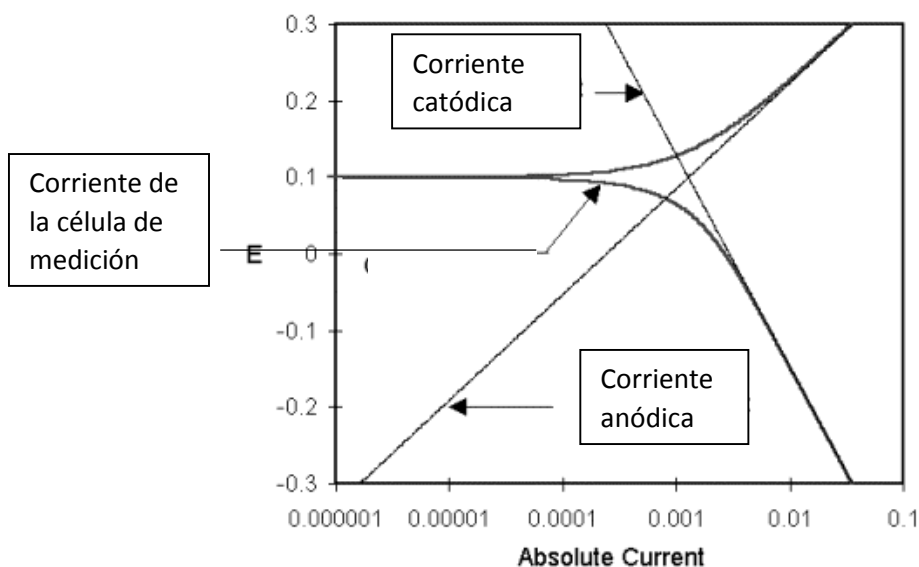


Figura 15: Proceso de Corrosión mediante corrientes anódicas y catódicas [12]

Para la realización de los ensayos de corrosión potencio dinámicos y la posterior determinación de la velocidad de propagación de la corrosión en las muestras recubiertas con Sol-Gel se utilizó un equipo potenciostato VMP3 (Fig.16), como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 3,5%.

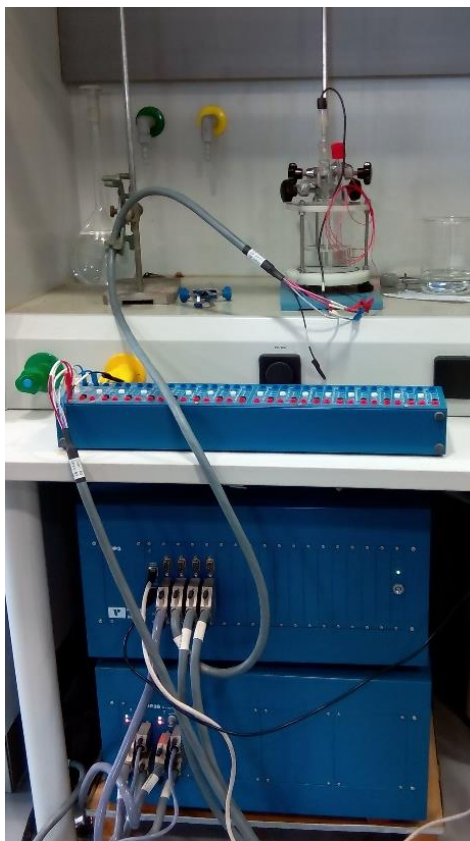


Figura 16: Potenciostato VMP3

4.1.8.1 Ensayo de corrosión

Uno de los objetivos de este ensayo es obtener medidas o valores sobre la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión de las probetas de magnesio recubiertas con los diferentes recubrimientos de Sol-Gel. El método consiste en aplicar un potencial y medir la intensidad de corriente en función del tiempo.

La parte experimental consiste en una celda electroquímica en la que se inserta el metal a ser evaluado como electrodo de trabajo, un contra-electrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) dentro de un capilar de Luggin; y como electrolito, una solución de NaCl al 3,5%, medio en el que se pretende estudiar la velocidad de corrosión.

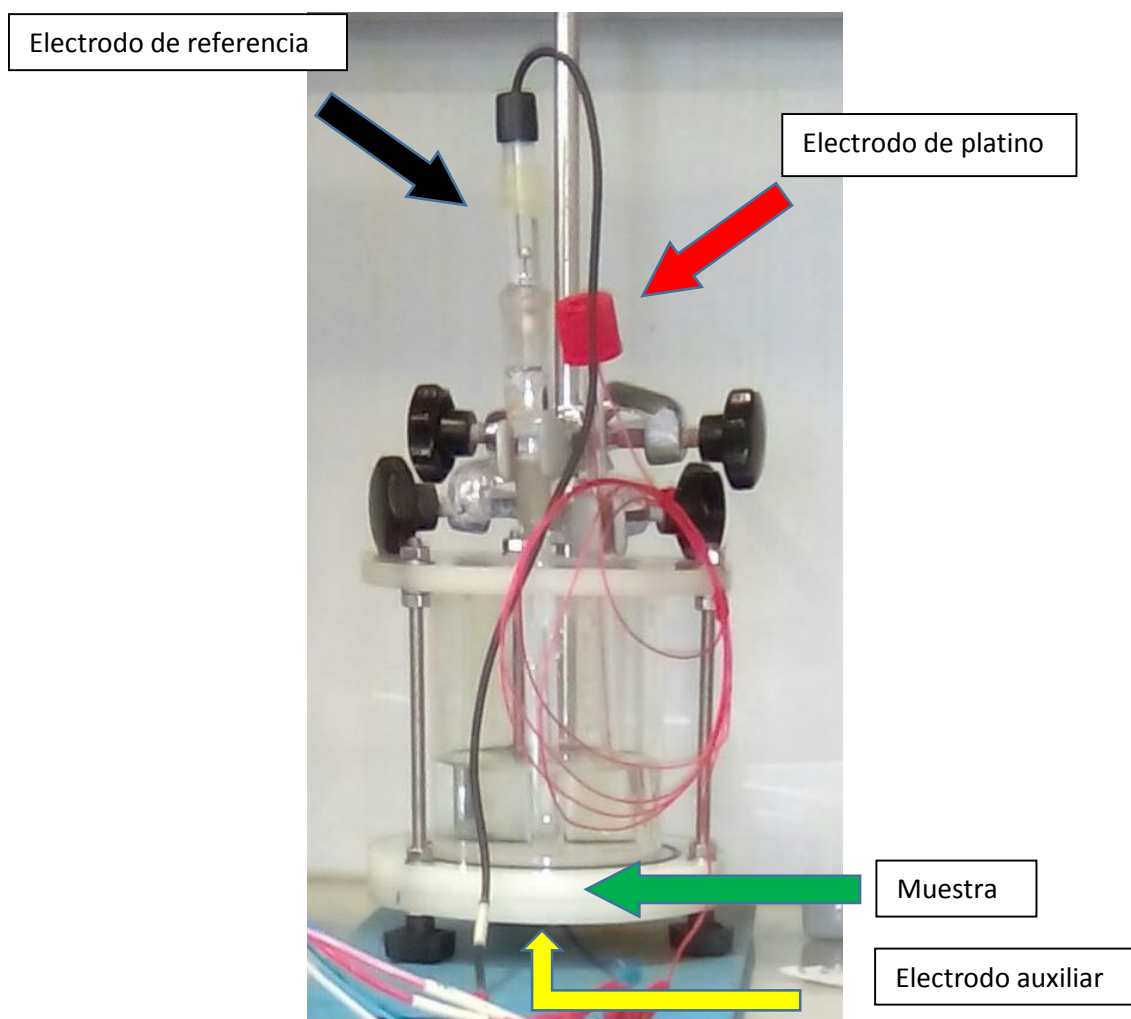


Figura 17: Elementos que componen el equipo potencioestático

El experimento se realiza en modo potencioestático, es decir, manteniendo el potencial del electrodo de trabajo constante en los valores prefijados durante el intervalo de tiempo del experimento.

Los principales métodos para la determinación de la velocidad de corrosión son: la extrapolación de las curvas de polarización al potencial de corrosión (curvas de resistencia a la polarización) y la resistencia a la polarización. En este proyecto realizaremos el análisis a través de la exploración de las curvas de polarización al potencial de corrosión. [13]

4.1.8.1.1 Curvas de resistencia a la polarización

Esta técnica es generalmente utilizada para permitir un análisis cualitativo y cuantitativo del material en una disolución dada, permitiendo además evaluar el comportamiento activo-pasivo de los metales. El rango de potencial usado para reproducir la curva es mucho más extenso que en el caso de la polarización lineal. Para determinar la velocidad de corrosión el barrido comienza desde potenciales catódicos, pasando por el potencial de corrosión hasta potenciales anódicos.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es obtenida como la densidad de corriente correspondiente al punto de intersección de una extrapolación lineal de la región recta de la curva de polarización (zona de Tafel), con el potencial de corrosión (E_{corr}) (Fig. 18). [13]

Las pendientes de Tafel se eligen en las zonas donde la curva obtenida (catódica o anódica) se hace recta, por lo que estas pendientes pueden ser algo variables ya que existen infinidad de puntos a seleccionar. El punto donde se cruzan ambas rectas con sus pendientes correspondientes proporciona un valor de potencial de corrosión que está asociado a una densidad de corriente de corrosión. Posteriormente se puede obtener la velocidad de corrosión del material. [13]

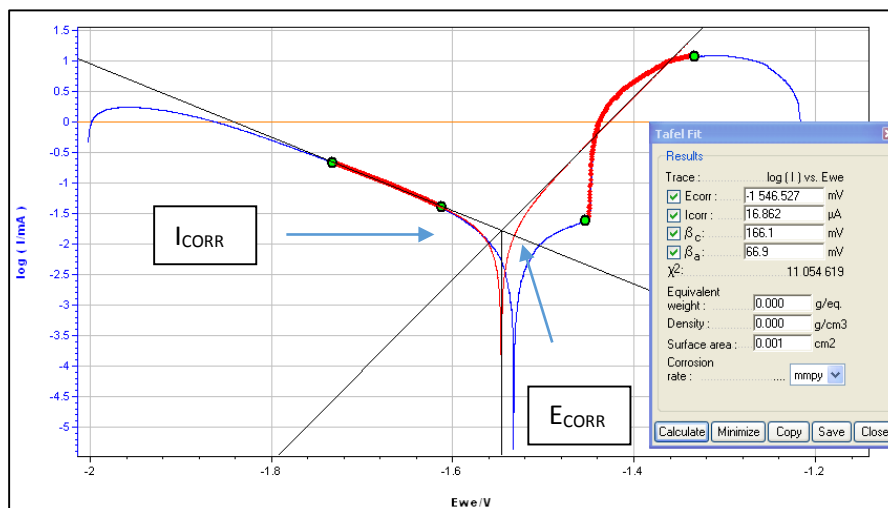


Figura 18: Punto de tensión y potencial de corrosión

5 Experimentación

5.1 Preparación de la superficie

Inicialmente se cortaron las muestras de un lingote de AZ91D hasta adquirir unas dimensiones de 20x55x4, posteriormente se realizó un pulido para mejorar la adherencia del recubrimiento además de eliminar impurezas, iniciando el pulido de las muestra con papeles de 180 granos por unidad de área, posteriormente de 500, siguiendo con el de 1.200 y finalizando con el de 4.000. Los primeros análisis se realizaron con un pulido de grano 500 y 1.200 (siguiendo la escala anteriormente citada).

Una vez finalizado el pulido al agua las probetas son limpiadas con etanol y secadas al aire para eliminar posibles restos de impurezas o de grasas depositadas en la superficie.

Este proceso es muy importante ya que la superficie se prepara para ser recubierta y se tiene que garantizar que la superficie sea homogénea (misma rugosidad) para facilitar el proceso de adhesión del recubrimiento. Además del correcto desengrase para un contacto directo del substrato con el mencionado recubrimiento.

5.2 Preparación de la solución (Sol-gel)

El sol-gel fue preparado a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), etanol y ácido acético ($C_2H_4O_2$) diluido en agua destilada. Los precursores TEOS y GPTMS trabajan en suministrar una estructura tridimensional de base sílice mediante un proceso de hidrólisis y condensación. Todas las soluciones se agitaron durante 1h a 300 r.p.m. Después de la realización de la solución esta se deja envejecer para diferentes periodos de tiempo, ver tabla 4.

5.3 Obtención del recubrimiento sobre el sustrato

Una vez obtenida la disolución esta se deposita sobre el material por el método de “Dip-Coating” o recubrimiento por inmersión. Donde la muestra es sumergida en la disolución. Las probetas se introducen en esta a una velocidad controlada de $6\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Dejándolas 1 minuto dentro de la solución y extrayéndolas a la misma velocidad.

Fueron realizadas distintas disoluciones con distintas proporciones en los elementos para poder obtener distintos recubrimientos y posteriormente compararlos entre ellos. La tabla 4 muestra los diferentes parámetros que se han experimentado.

A excepción de la primera disolución, el resto de probetas se dejaron una vez sacadas de la disolución 30 min. a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para posteriormente introducir las en un horno a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h.

Una vez pasa ese tiempo se deja que la probeta se enfríe lentamente dentro del horno ya que si no sufriría un cambio brusco de temperatura con el consiguiente peligro de fisura del recubrimiento.

Tabla 4: Resumen proporciones de los elementos en los distintos recubrimientos

Sol-gel nº	Proporción molar TEOS/GPTMS	% $C_2H_4O_2$ en H_2O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H_2O	Horno 160°C
1	3:1	0,5	1:1	0,5:1	No
2	3:2	0,5	1:1	0,5:1	Si
3	3:1	0,5	0,5:1	0,5:1	Si
4	3:0,5	0,5	0,5:1	0,5:1	Si
5	1:1	0,5	0,75:1	0,5:1	Si

Lo primero que se realizó para la preparación de las disoluciones fue una mezcla de los precursores TEOS y GPTMS en una proporción molar concretada tal y como muestra la tabla 4 utilizando etanol como solvente. A continuación se añade el etanol y finalmente el ácido acético diluido en agua destilada. Este actúa como iniciador de las reacciones de hidrolisis y condensación.

En la tabla 5 se muestran los tiempos de envejecimiento del sol-gel de cada probeta y el pulido al que se ha sometido el substrato antes de ser recubierto.

Tabla 5: Tiempo envejecimiento sol-gel y acabado de la superficie.

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento (h)	Muestra	Pulido
1	1	21	1.200
		22	500
	24	23	1.200
		24	500
2	1	31	500
		32	1.200
3	1	41	500
		42	1.200
	72	43	500
		44	1.200
		71	4.000
4	1	5	4.000
5	48	61	4.000
	72	62	4.000

5.3.1 Experimentación 1

Las proporciones para la obtención del baño sol-gel y parámetros de proceso para este experimento son los que se muestran en modo resumen en la tabla 6 y tabla 7 respectivamente. Los resultados obtenidos en este primer experimento se muestran en la figura 19 y se corresponden a las probetas 21, 22, 23 y 24.

Las muestras 21 y 22 corresponden a 1h de envejecimiento y las muestras 23 y 24 a 24h de envejecimiento del baño de sol gel.

Tabla 6: Proporciones experimento Sol-Gel 1

Proporción molar TEOS/GPTMS	% C ₂ H ₄ O ₂ en H ₂ O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H ₂ O	Horno 160°C
3:1	0,5%	1:1	0,5:1	No

Tabla 7: Muestras experimentación 1

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento /h	Muestras	Pulido
1	1	21	1.200
		22	500
	24	23	1.200
		24	500

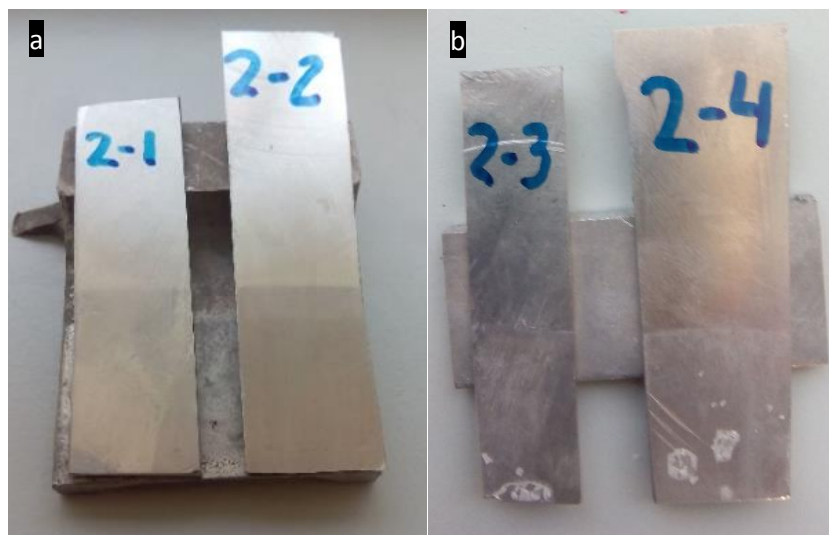


Figura 19: Probetas con Sol-Gel 1

Para las muestras que han sido obtenidas con un sol gel con 24 h de envejecimiento (figura 19 b) se han observado grietas/fisuras a simple vista. Por este motivo las siguientes probetas se sometieron a un secado de 1 hora a temperatura ambiente y posterior curado de 1 hora a 160°C. El enfriamiento de las muestras es en el interior del horno para que no sufran un cambio de temperatura brusco.

5.3.2 Experimentación 2

La figura 20 muestra las probetas 31 y 32 correspondientes al recubrimiento sol-gel número 2. Estas muestras han sido obtenidas con un sol gel con 1 h de envejecimiento y el posterior tratamiento térmico en el horno, estas muestras fueron obtenidas según los parámetros de la tabla 8 y 9.

Tabla 8: Proporción experimento Sol-Gel 2

Proporción molar TEOS/GPTMS	% C ₂ H ₄ O ₂ en H ₂ O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H ₂ O	Horno 160°C
3:2	0,5	1:1	0,5:1	Si

Tabla 9: Muestras experimentación 2

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento /h	Muestra	Pulido
2	1	31	500
		32	1.200



Figura 20: Probetas 31 y 32

Del análisis superficial comentar que el recubrimiento no parece tener ninguna fisura pero es algo irregular, figura 20.

5.3.3 Experimentación 3

Las tablas 10 y 11 muestran las proporciones y parámetros de proceso para las muestras obtenidas del sol gel 3. En este experimento 3 se han obtenido las probetas 41 y 42 con el sol gel con 1h de envejecimiento (figura 21 a) y las probetas 43, 44 (figura 21 b) y 7 (figura 21 c) a las que se les ha aplicado el mismo sol-gel con 72 h de envejecimiento, a pesar de someterlas al tratamiento térmico después de aplicar el sol-gel en las probetas 43 y 44, estas presentan pequeñas grietas en la parte inferior figura 21 a, b y c.

Tabla 10: Tabla resumen Sol-Gel 3

Proporción molar TEOS/GPTMS	% C ₂ H ₄ O ₂ en H ₂ O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H ₂ O	Horno 160°C
3:1	0,5	0,5:1	0,5:1	Si

Tabla 11: Muestras experimentación 3

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento /h	Muestra	Pulido
3	1	41	500
		42	1.200
	72	43	500
		44	1.200
		7	4.000

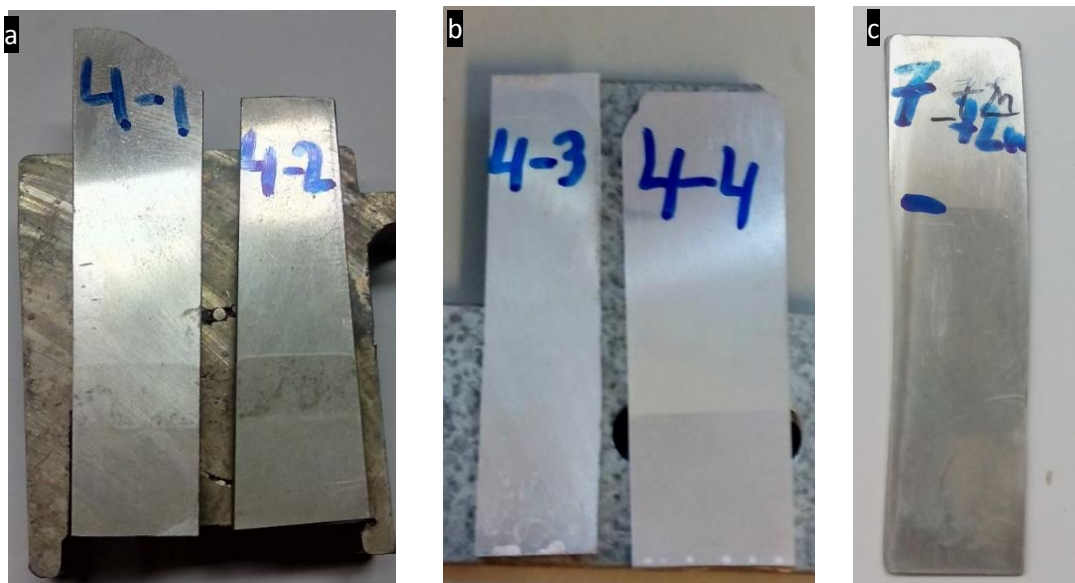


Figura 21: Probeta a) 41, 42, b) 43, 44 y c) 72

5.3.4 Experimentación 4

La experimentación 4 se realiza en la probeta 5 sobre la que se depositó el sol-gel número 4 con 1 hora de envejecimiento y las proporciones que muestran la tabla 12 y parámetros de la tabla 13.

Tabla 12: Proporción Sol-Gel 4

Proporción molar TEOS/GPTMS	% $C_2H_4O_2$ en H_2O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H_2O	Horno 160°C
3:0,5	0,5	0,5:1	0,5:1	Si

Tabla 13: Muestra experimentación 4

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento /h	Muestra	Pulido
4	1	5	4.000



Figura 22: Probeta 5

5.3.5 Experimentación 5

Las proporciones y muestras obtenidas en el experimento 5 se muestran en las tablas 14 y 15.

La experimentación 5 se llevó a cabo en la probeta 61 con el sol-gel número 5 con un envejecimiento de 48 horas. Este recubrimiento una vez sacado del horno tiene una apariencia homogénea (Figura 23 a).

Por otro lado la probeta 62 para la obtención de la cual se utilizó el mismo sol-gel, con un envejecimiento de 72 h (Figura 23 b).

Tabla 14: Proporción Sol-Gel 5

Proporción molar TEOS/GPTMS	% $C_2H_4O_2$ en H_2O	Proporción molar ETANOL	Proporción disolución H_2O	Horno 160°C
1:1	0,5	0,75:1	0,5:1	Si

Tabla 15: Muestras experimentación 5

Sol-gel nº	Tiempo envejecimiento /h	Muestra	Pulido
5	48	61	4.000
	72	62	4.000

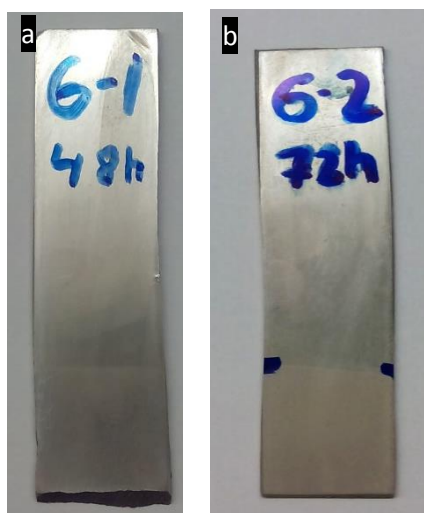


Figura 23: Probetas a) 61 y b) 62.

6 Caracterización del recubrimiento

6.1 Microscopia óptica

Con el objetivo de caracterizar el recubrimiento sol-gel se observaron con el microscopio óptico las probetas después de ser recubiertas y curadas en el horno. Todos los intentos de observar la superficie recubierta fueron insatisfactorios, puesto que el sol-gel es translucido y esto hace que no se pueda enfocar la superficie y mucho menos obtener micrografías. Una de las posibles causas de no poder distinguir bien con el microscopio óptico el recubrimiento es que este es de poco espesor. Ya que la luz pasa muy fácilmente a través de él y no conseguimos distinguirlo.

La figura 24 muestra la probeta 41, en la que se observan irregularidades en superficie. Las zonas más oscuras pertenecen al sustrato con el rayado producido por el pulido, mientras que la zona clara es el sol-gel. Esto no tiene por qué querer decir que no existe recubrimiento, sino que en una zona es de más espesor que en la otra.

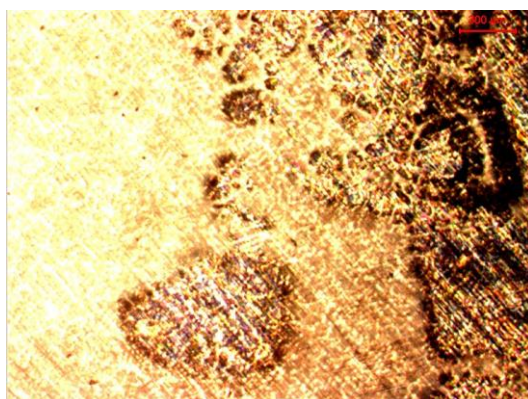


Figura 24: Probeta 41

Puesto que del análisis metalográfico no se pudieron obtener resultados concluyentes, se procedió a realizar un estudio de las muestras mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) el objetivo de este estudio fue determinar si la capa era la homogeneidad.

6.2 Microscopia electrónica de barrido

En esta apartado se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica, donde se pudo observar que la muestra con mayor homogeneidad es la muestra 62. En la figura 25 parte derecha se pueden ver las dos fases de la aleación de magnesio AZ91D, en la zona central de la micrografía se observa la línea hasta la que llega el recubrimiento y en la parte izquierda únicamente se observa el recubrimiento sol-gel, lo que demuestra que la capa es homogénea y de suficiente espesor como para no permitir verse la aleación del sustrato AZ91D.

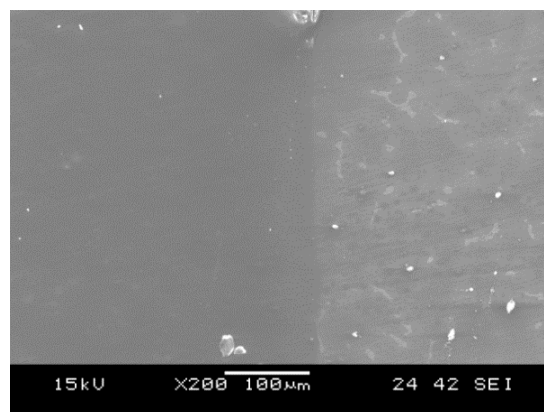


Figura 25: Probeta 62, zona izquierda recubrimiento sol gel y derecha aleación AZ91D.

La homogeneidad de la muestra 62 se puede comparar con la de otras probetas como son las muestras 43 y 44 las cuales muestran peor homogeneidad. En la figura 26 se muestra la micrografía correspondiente a una de estas muestras concretamente la 44, en la que se observan pequeñas imperfecciones o irregularidades superficiales.

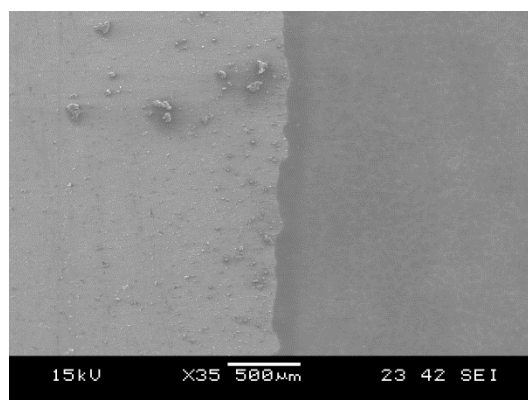


Figura 26: Irregularidades probeta 44.

Debido a la complejidad que presenta realizar una comparación cuantitativa de la homogeneidad que han adquirido los diferentes recubrimientos, se han agrupado las distintas muestras según si tienen un buen aspecto, presentan un aspecto heterogéneo o si están agrietadas (tabla 16).

Tabla 16: Aspecto de las muestras

Muestra	Aspecto
21	Bueno
22	Heterogéneo
23	Agrietado
24	Agrietado
31	Heterogéneo
32	Heterogéneo
41	Heterogénea
42	Bueno
43	Agrietado
44	Agrietado
5	Bueno
61	Bueno
62	Bueno
7	Bueno

6.3 Ensayo de ultramicrodureza

En este punto, se ha realizado un estudio y un análisis detallado de los diferentes resultados obtenidos en cada experimento, a través de una comparativa de los diferentes estados superficiales y de las diferentes durezas medias.

De este modo, se han podido determinar en qué experimentos el recubrimiento ha obtenido valores de dureza media más elevados.

6.3.1 Resultados experimentales

Se muestran cada una de las gráficas obtenidas para cada uno de los experimentos y para el conjunto de 10 ensayos realizados en cada muestra, así como una tabla resumen del conjunto de ensayo de cada muestra. Para facilitar el análisis se han realizado tablas conjuntas de los recubrimientos, separadas en función de los productos precursores utilizados y por los diferentes acabados superficiales en cada experimento, para analizar, principalmente, los valores de dureza media, para seleccionar los recubrimientos con valores más elevados.

Se han realizado un total de 10 ensayos de ultramicrodureza a las diferentes muestras, para obtener la gráfica de variación de la profundidad de penetración y una carga aplicada de 30 mN, a través de diferentes indentaciones, así como, las durezas medias presentada en el recubrimiento. Se han obtenido los siguientes resultados.

6.3.1.1 Probeta sin recubrimiento

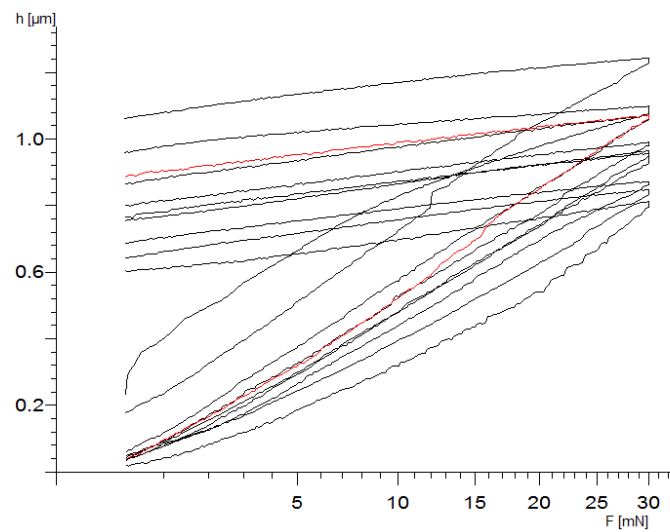


Figura 27: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada muestra AZ91D.

Tabla 17: Datos ensayo ultramicrodureza probeta AZ91D

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
AZ91D	X	1.124		907		107
	s	339		216		30
	Min.	648		574		64
	Max.	1.768		1.260		163

6.3.1.2 Probeta 21

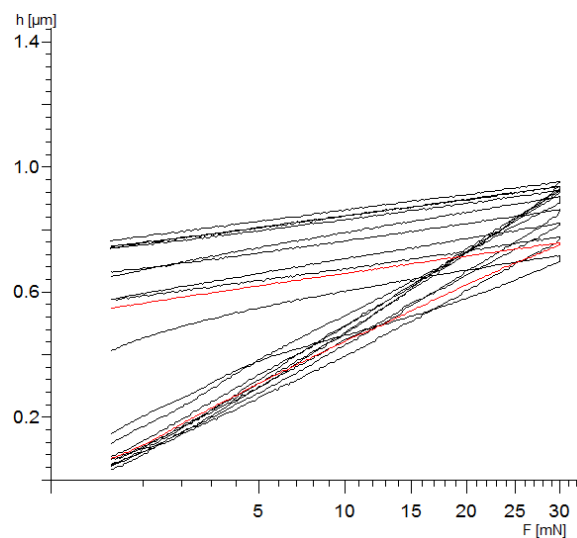
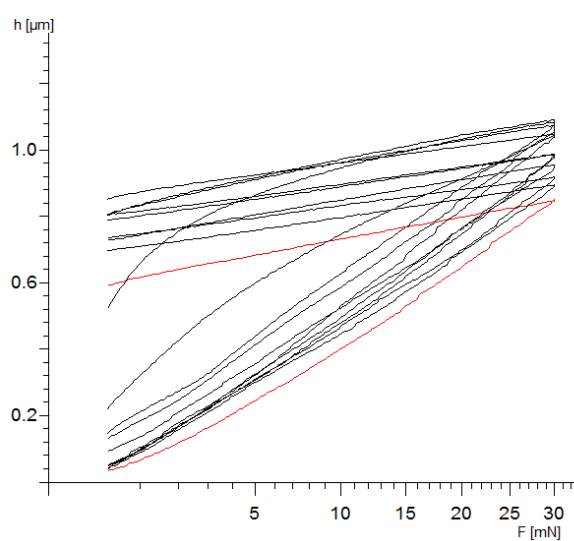


Figura 28: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 21.

Tabla 18: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 21

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
21	X	1.561		1.150		146
	s	382		230		34
	Min.	1.175		919		112
	Max.	2.300		1.599		210

6.3.1.3 Probeta 22

**Figura 29:** Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 22.**Tabla 19:** Datos ensayo ultramicrodureza probeta 22

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
22	X	1.147		886		109
	s	206		132		19
	Min.	947		734		90
	Max.	1.591		1.126		148

6.3.1.4 Probeta 23

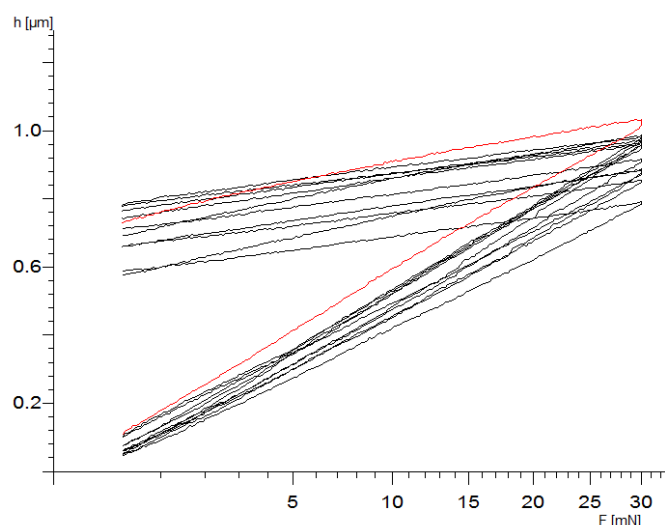


Figura 30: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 23.

Tabla 20: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 23

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
23	X	1.319		987		124
	s	232		141		21
	Min.	1.086		812		102
	Max.	1.812		1.293		168

6.3.1.5 Probeta 24

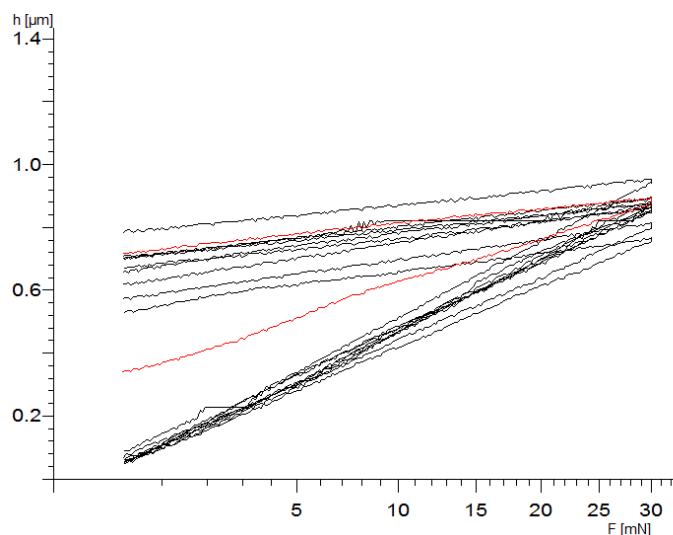
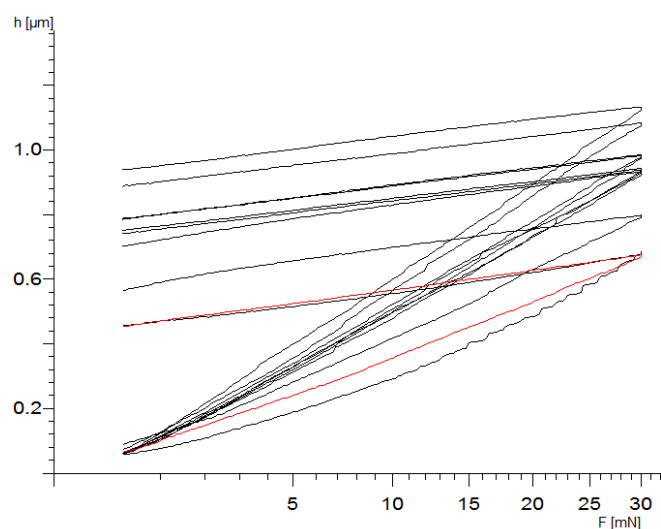


Figura 31: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 24.

Tabla 21: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 24

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
24	X	1.501		1.118		140
	s	242		123		20
	Min.	1.173		929		112
	Max.	1.914		1.380		178

6.3.1.6 Probeta 31

**Figura 32:** Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 31.**Tabla 22:** Datos ensayo ultramicrodureza probeta 31

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
31	X	1.475		1.070		137
	s	687		366		59
	Min.	817		679		79
	Max.	2.801		1.713		248

6.3.1.7 Probeta 32

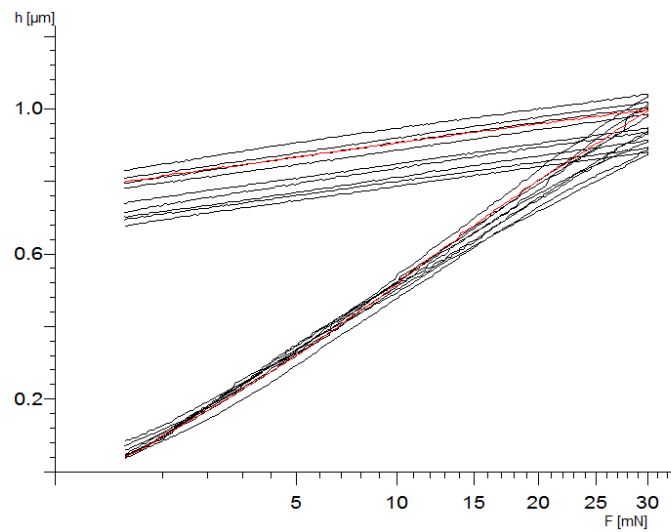


Figura 33: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 32.

Tabla 23: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 32

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
32	X	1.166		915		111
	s	137		97		13
	Min.	977		788		94
	Max.	1.366		1.068		130

6.3.1.8 Probeta 41

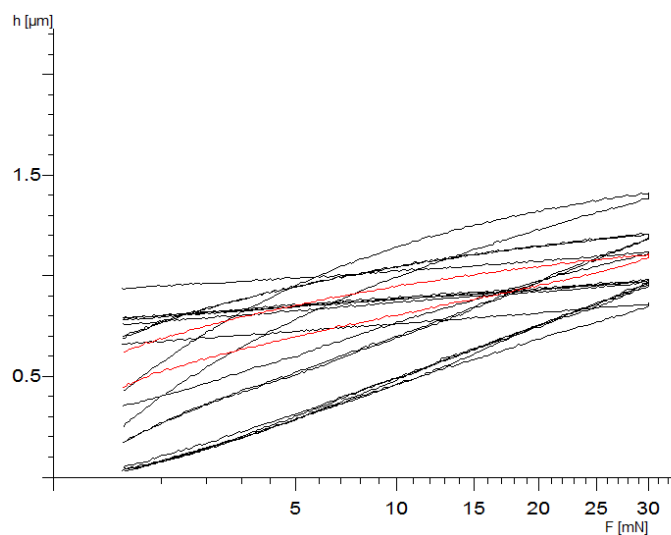
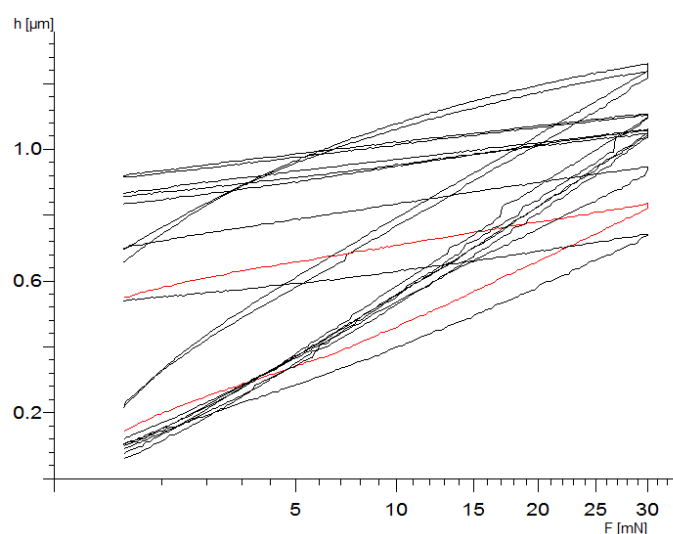


Figura 34: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 41.

Tabla 24: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 41

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
41	X	1.037		781		97
	s	238		193		23
	Min.	719		461		64
	Max.	1.540		1.114		144

6.3.1.9 Probeta 42

**Figura 35:** Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 42.**Tabla 25:** Datos ensayo ultramicrodureza probeta 42

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
42	X	1.136		847		106
	s	459		276		41
	Min.	789		565		73
	Max.	2.179		1.443		198

6.3.1.10 Probeta 43

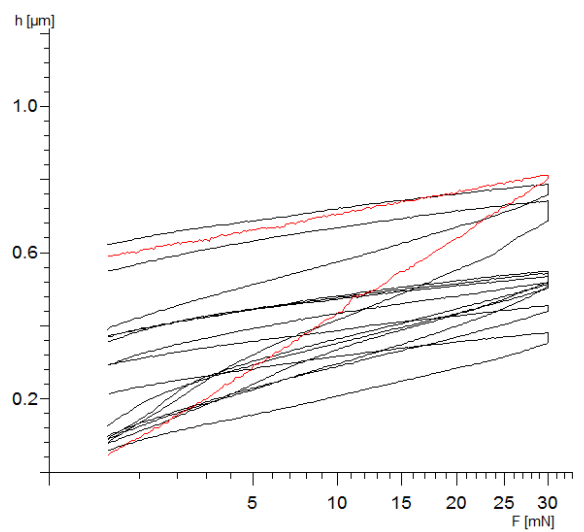


Figura 36: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 43.

Tabla 26: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 43

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
43	X	1.444		1.054		120
	s	673		204		51
	Min.	1.292		538		74
	Max.	2.060		1.117		189

6.3.1.11 Probeta 44

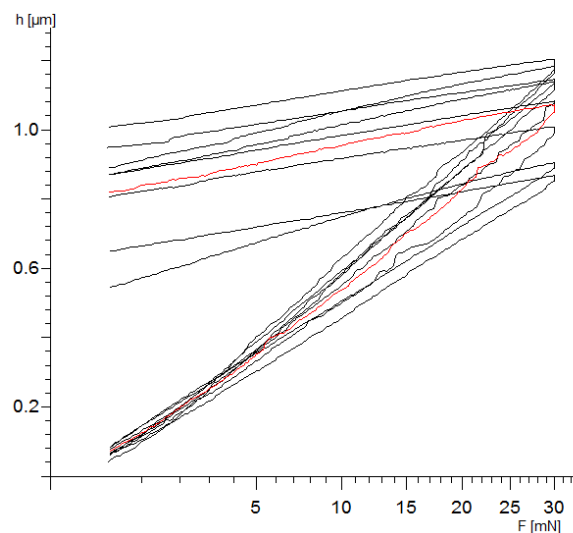
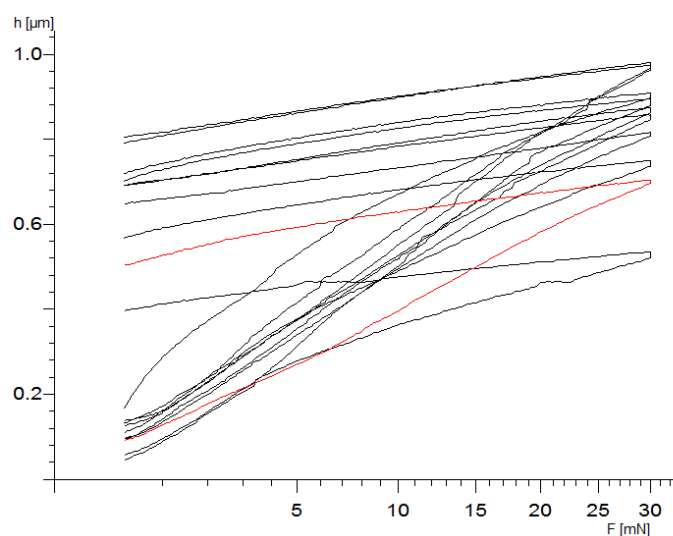


Figura 37: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 44.

Tabla 27: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 44

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
44	X	1.038		790		98
	s	323		177		28
	Min.	726		625		70
	Max.	1.635		1.116		146

6.3.1.12 Probeta 5

**Figura 38:** Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 5.**Tabla 28:** Datos ensayo ultramicrodureza probeta 5

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
5	X	1.596		1.301		153
	s	672		527		63
	Min.	1.048		888		102
	Max.	3.288		2.654		313

6.3.1.13 Probeta 61

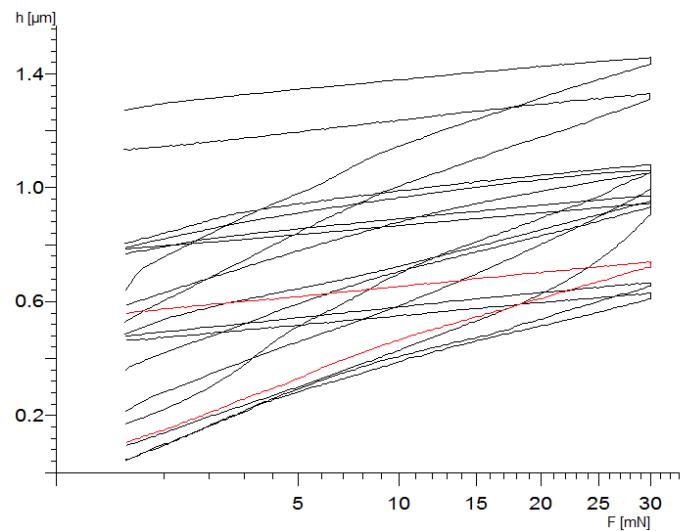


Figura 39: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 61.

Tabla 29: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 61

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
61	X	1.320		1.071		125
	s	723		527		67
	Min.	482		432		47
	Max.	2.553		2.013		241

6.3.1.14 Probeta 62

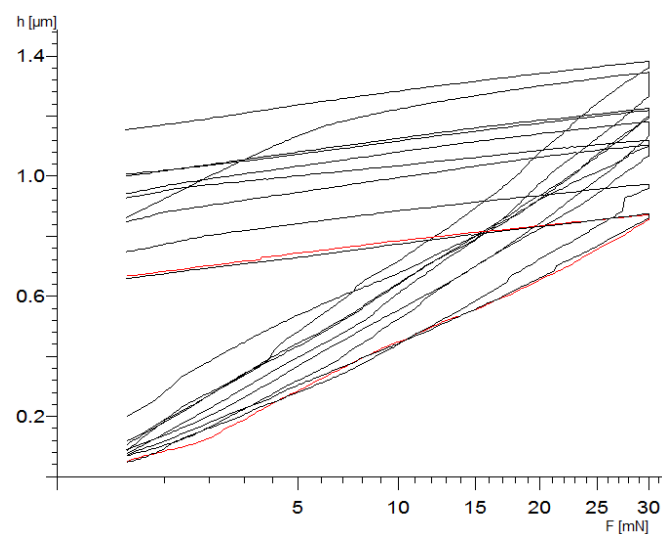
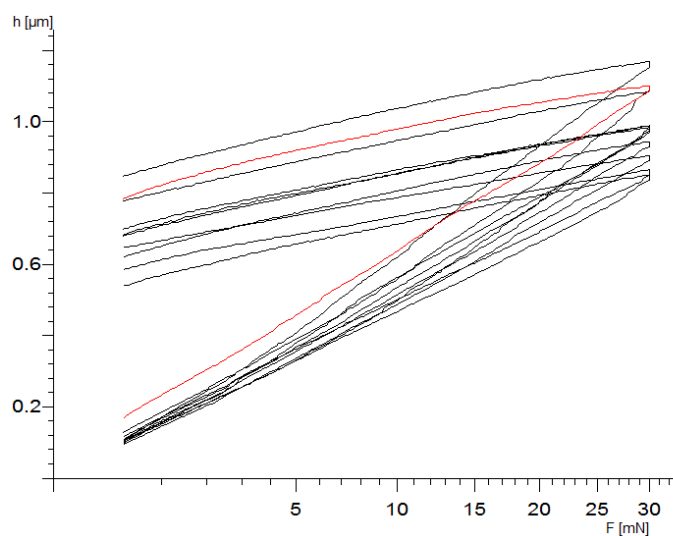


Figura 40: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 62.

Tabla 30: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 62

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
62	X	900		744		86
	s	308		221		29
	Min.	553		478		54
	Max.	1.432		1.106		135

6.3.1.15 Probeta 7

**Figura 41:** Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 7.**Tabla 31:** Datos ensayo ultramicrodureza probeta 7

		Hupl	N/mm ²	Hm	N/mm ²	Hv
7	X	1.256		896		116
	s	292		171		25
	Min.	843		645		80
	Max.	1.741		1.153		157

6.3.2 Discusión de resultados ultramicrodurezas

Análisis del efecto de la disolución.

Una vez expuestos los resultados correspondientes a todos los ensayos de ultramicrodurezas, se ha procedido a su análisis, para realizar dicho análisis se han estudiado los valores obtenidos para cada muestra (Tabla 30) y se puede observar; que la muestra con un valor de durezas más elevado es la 5, obteniéndose un incremento de la dureza del 42% respecto al valor de la aleación de magnesio AZ91D.

Las muestras que han mostrado un valor de dureza por debajo del de la aleación AZ91D son la 62 con una reducción del 20%, la 41 y 44 disminución de la dureza del 8%, esto puede ser debido a una equivocada proporción y preparación de la disolución o un incorrecto curado del recubrimiento.

Tabla 32: Tabla resumen de durezas

Probeta	HUpl (N/mm ²)	HM (N/mm ²)	HV	Mejora (%)
62	900	744	86	-20
41	1.037	781	97	-8
44	1.038	790	98	-8
Sin recubrimiento	1.124	907	107	0
42	1.136	847	106	1
22	1.147	886	109	2
32	1.166	915	111	4
7	1.256	896	116	12
23	1.319	987	124	17
61	1.320	1.071	125	17
43	1.444	1.054	120	28
31	1.475	1.070	137	31
24	1.501	1.118	140	34
21	1.561	1.150	146	39
5	1.596	1.301	153	42

Análisis del efecto del tiempo de envejecimiento

Con el objetivo de realizar un correcto análisis del efecto del tiempo de envejecimiento se han agrupado las muestras para tiempos de 1 h, 24 h, 48 h y 72 h. De este análisis se puede concluir que la probeta 5, con un tiempo de envejecimiento de 1 h y que tiene el Sol-Gel 4 es la que muestra mayor dureza dentro de este subgrupo. A nivel general las muestras con mayor dureza son las del subgrupo de 1 h y 24 h de envejecimiento. La muestra con más dureza de cada subgrupo (tiempo de envejecimiento) está en color amarillo en la tabla 33.

Tabla 33: Resumen muestras según envejecimiento y dureza

Probeta	T. envejecimiento (h)	Pulido	HUpl (N/mm ²)	HM (N/mm ²)	Max. HUpl (N/mm ²)
41	1	500	1.037	781	1.596
42	1	1.200	1.136	847	
22	1	500	1.147	886	
32	1	1.200	1.166	915	
31	1	500	1.475	1.070	
21	1	1.200	1.561	1.150	
5	1	4.000	1.596	1.301	
23	24	1.200	1.319	987	1.501
24	24	500	1.501	1.118	
61	48	4.000	1.320	1.071	1.320
62	72	4.000	900	744	1.444
44	72	1.200	1.038	790	
7	72	4.000	1.256	896	
43	72	500	1.444	1.054	

Análisis del acabado superficial del sustrato.

Con objetivo de realizar un análisis de resultados del ensayo de ultramicrodurezas según el acabado superficial del sustrato de magnesio AZ91D se han agrupado las muestras según el acabado superficial del sustrato (tabla 34).

Podemos observar que con un acabado superficial de 500, es la muestra 24 con el sol-gel 1 y 24h de envejecimiento, la que muestra una mayor dureza siendo su valor de 1.501 N/mm².

Entre las muestras pulidas con papel de SiC de 1.200 la muestra con mayor dureza es la muestra 21 con 1.561 N/mm².

Los mayores resultados de dureza de han dado para la muestra 5 con un valor de dureza de 1.596 N/mm².

Tabla 34: Tabla clasificación según el acabado superficial

Sol-gel nº	Probeta	T. envejecimiento (h)	Pulido	HUpI (N/mm ²)	HM (N/mm ²)	HV
3	41	1	500	1.037	781	97
1	22	1	500	1.147	886	109
2	31	1	500	1.475	1.070	137
1	24	24	500	1.501	1.118	140
3	43	72	500	1.444	1.054	120
3	42	1	1.200	1.136	847	106
2	32	1	1.200	1.166	915	111
1	21	1	1.200	1.561	1.150	146
1	23	24	1.200	1.319	987	124
3	44	72	1.200	1.038	790	98
4	5	1	4.000	1.596	1.301	153
5	61	48	4.000	1.320	1.071	125
5	62	72	4.000	900	744	86
6	7	72	4.000	1.256	896	116

6.4 Ensayo de corrosión

Con esta experimentación obtendremos las curvas de Evans, que nos permitirán comparar la velocidad de corrosión de cada probeta posteriormente a través de las pendientes de Tafel, obtendremos el potencial de picadura.

La velocidad de corrosión está relacionada con el potencial de corrosión (E_{corr}). Los potenciales de oxidación son muy útiles ya que pueden ser utilizados para predecir si un metal es o no corroído en un medio ambiente dado. Esto se puede establecer por medio de la siguiente regla generalizada: “En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa tiende a oxidarse, mientras que la media celda más positiva tiende a reducirse”. [14]. Bajo esta premisa se ha realizado el estudio de la corrosión de las muestras recubiertas y material base del sustrato.

6.4.1 Resultados experimentales

En el siguiente apartado podemos ver los resultados obtenidos del ensayo de corrosión, realizado mediante el potencióstato. Este se configura con un tiempo de estabilización de 25 min. Además de un rango de potencial que va desde -0,4 V a 0,4 V.

6.4.1.1 Probeta sin recubrimiento

En la figura 42, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la aleación AZ91D sin recubrimiento. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.549,9 mV y la intensidad de corrosión de 79,3 μ A.

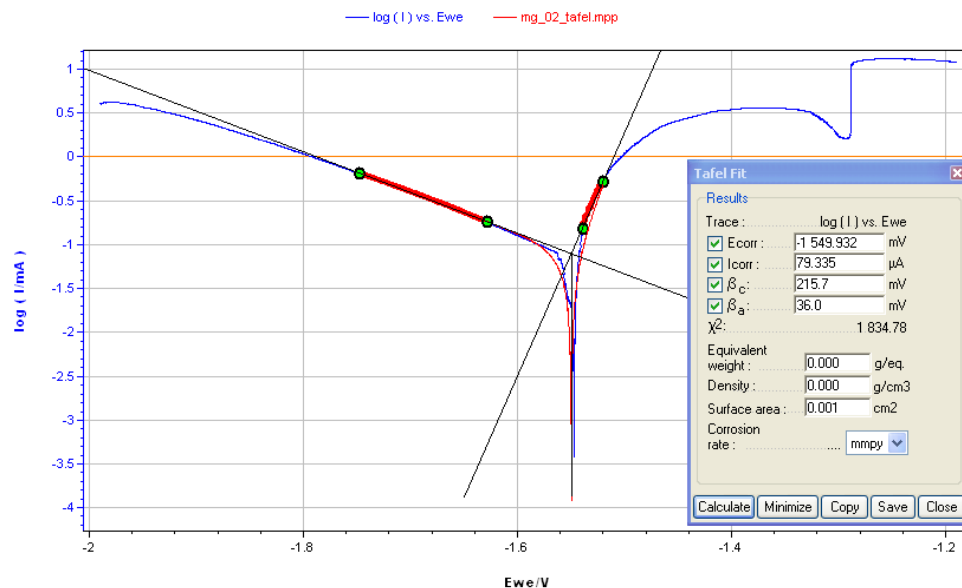


Figura 42: Gráfica de corrosión del sustrato sin recubrimiento.

6.4.1.2 Probeta 21

En la figura 43, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 21. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.525,2 mV y la intensidad de corrosión de 16 μ A.

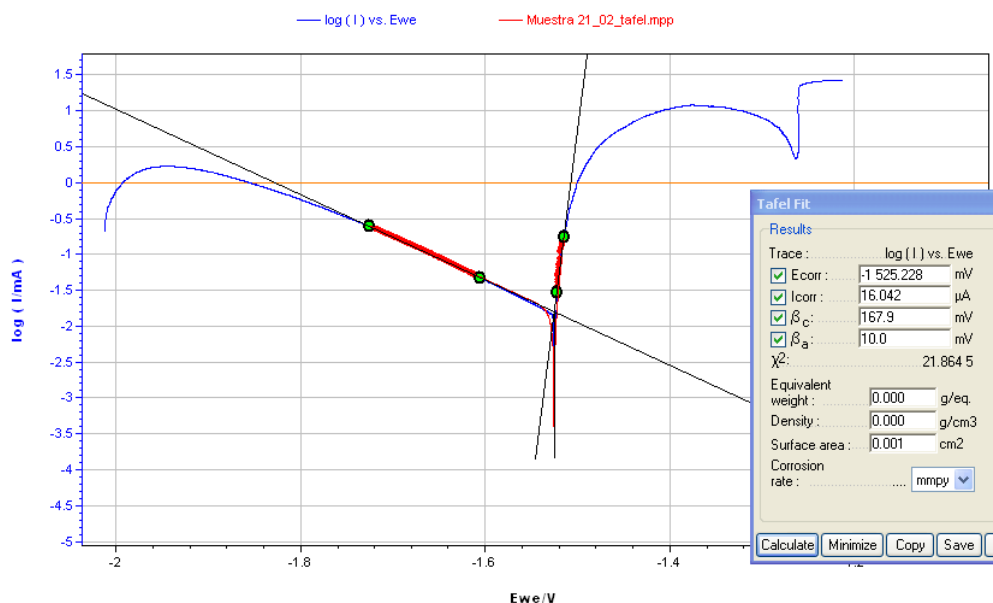


Figura 43: Gráfica de corrosión de muestra 21

6.4.1.3 Probeta 22

En la figura 44, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 22. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.516,3 mV y la intensidad de corrosión de 101,3 μ A.

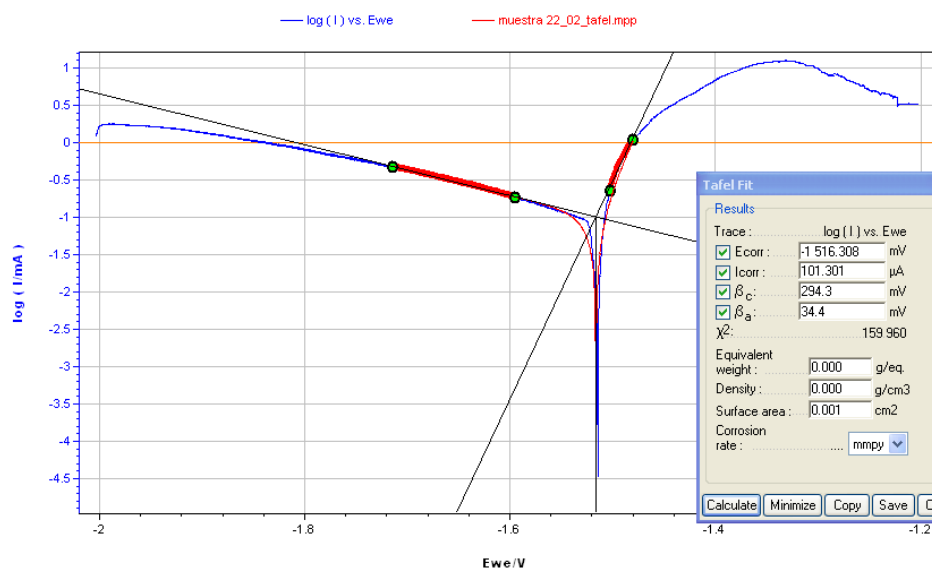


Figura 44: Gráfica de corrosión de muestra 22.

6.4.1.4 Probeta 23

En la figura 45, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 23. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.532,3 mV y la intensidad de corrosión de 13,8 μ A.

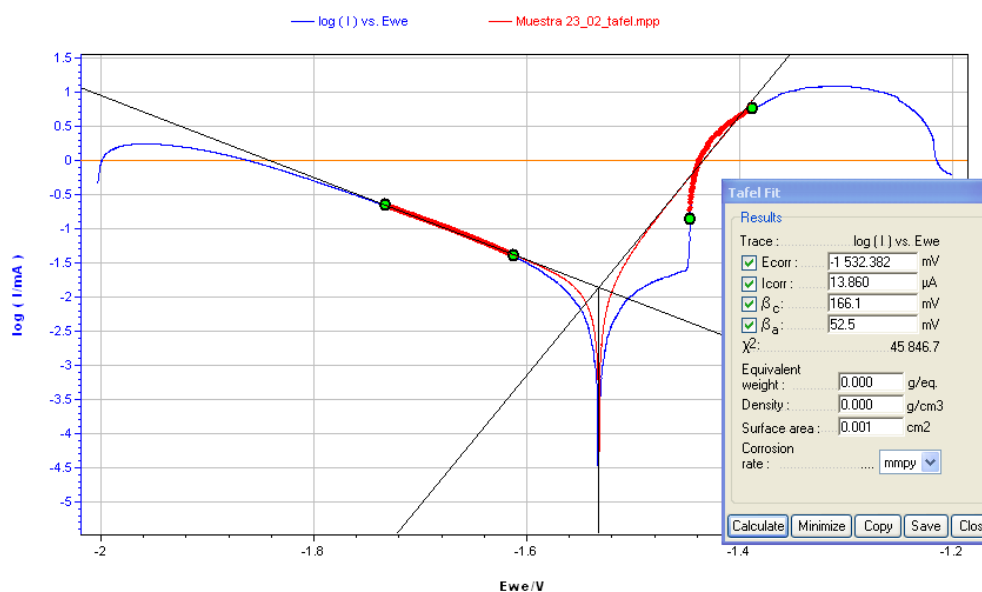


Figura 45: Gráfica de corrosión de muestra 23.

6.4.1.5 Probeta 24

En la figura 46, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 24. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de $-1.484,1$ mV y la intensidad de corrosión de $22,9$ μ A.

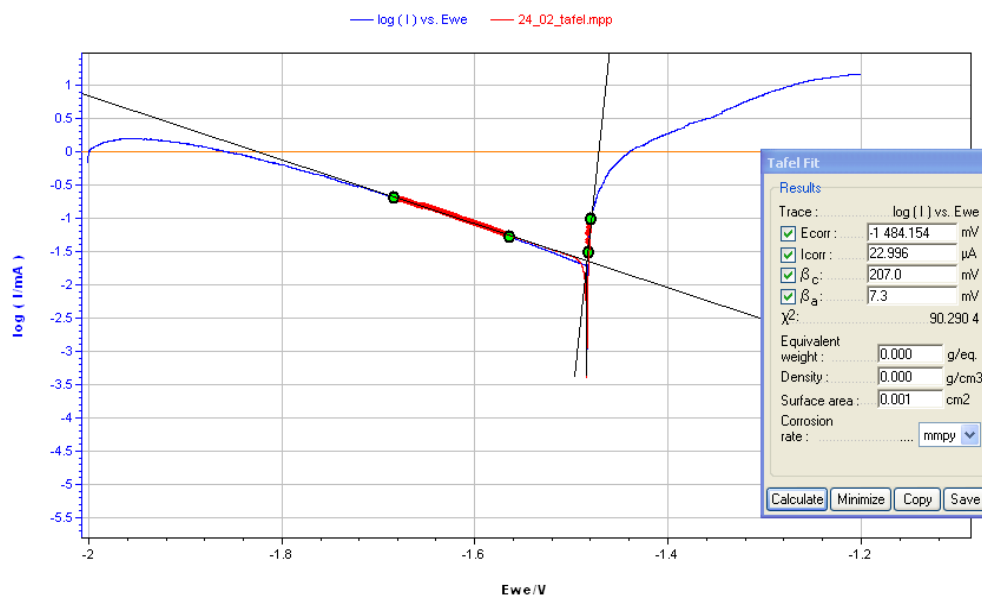


Figura 46: Gráfica de corrosión de muestra 24.

6.4.1.6 Probeta 32

En la figura 47, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 32. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de $-1.618,6$ mV y la intensidad de corrosión de $62,8$ μ A.

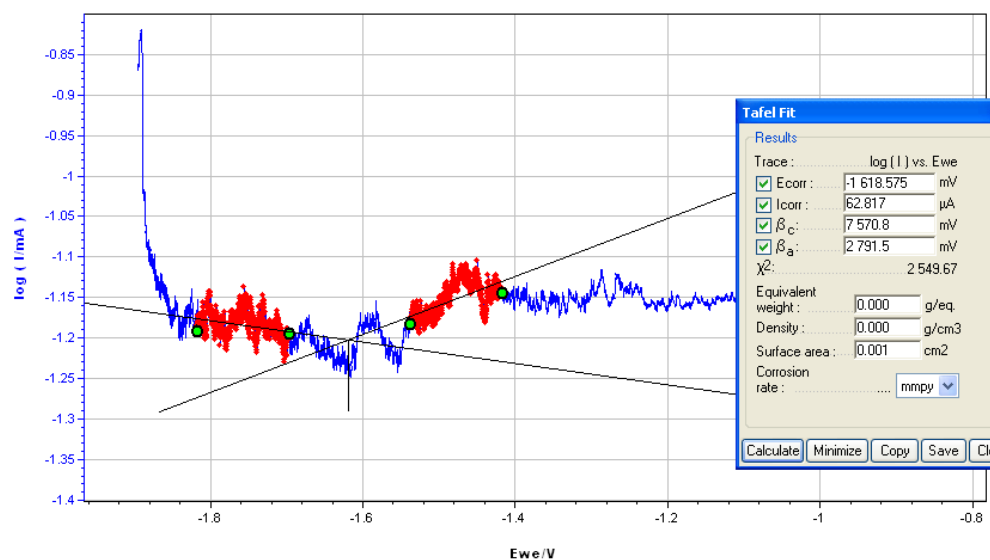


Figura 47: Gráfica de corrosión de muestra 32.

6.4.1.7 Probeta 42

En la figura 48, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 42. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.519,3 mV y la intensidad de corrosión de 16,1 μ A.

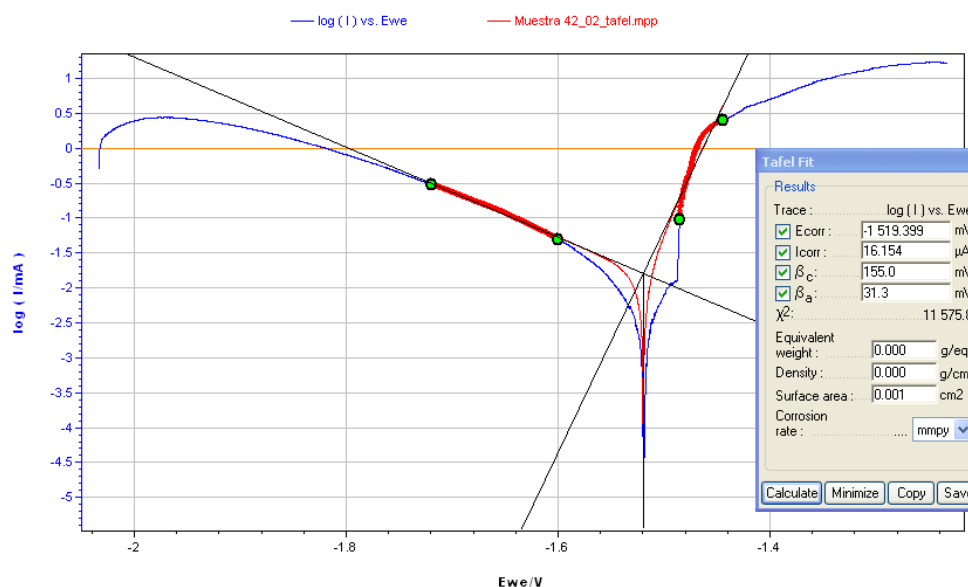


Figura 48: Gráfica de corrosión de muestra 42

6.4.1.8 Probeta 43

En la figura 49, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 43. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.527,1 mV y la intensidad de corrosión de 18,9 μ A.

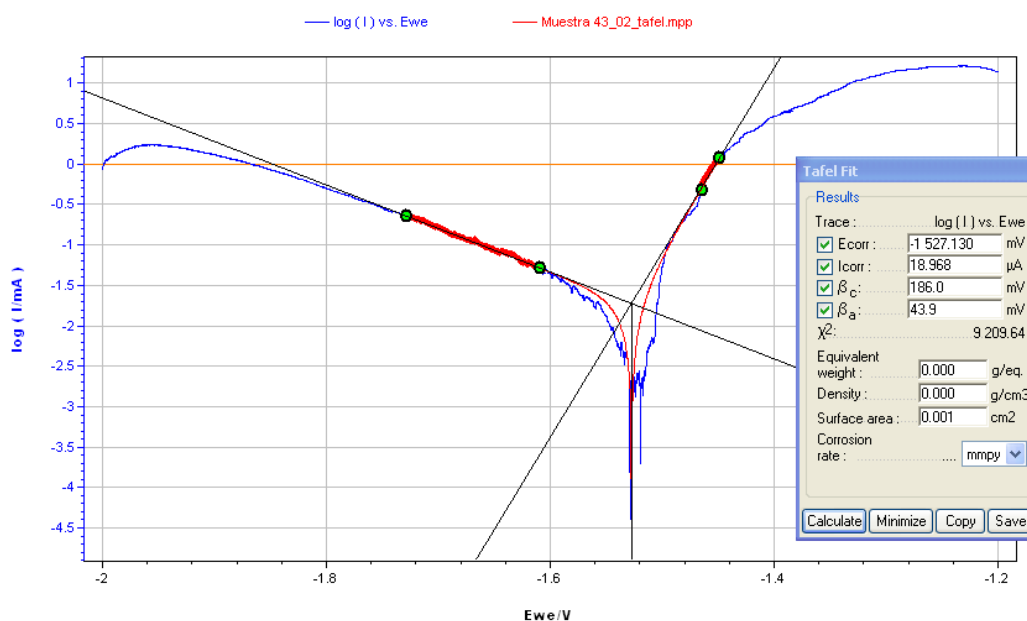


Figura 49: Gráfica de corrosión de muestra 43.

6.4.1.9 Probeta 44

En la figura 50, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 44. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.473,5 mV y la intensidad de corrosión de 0,4 μ A.

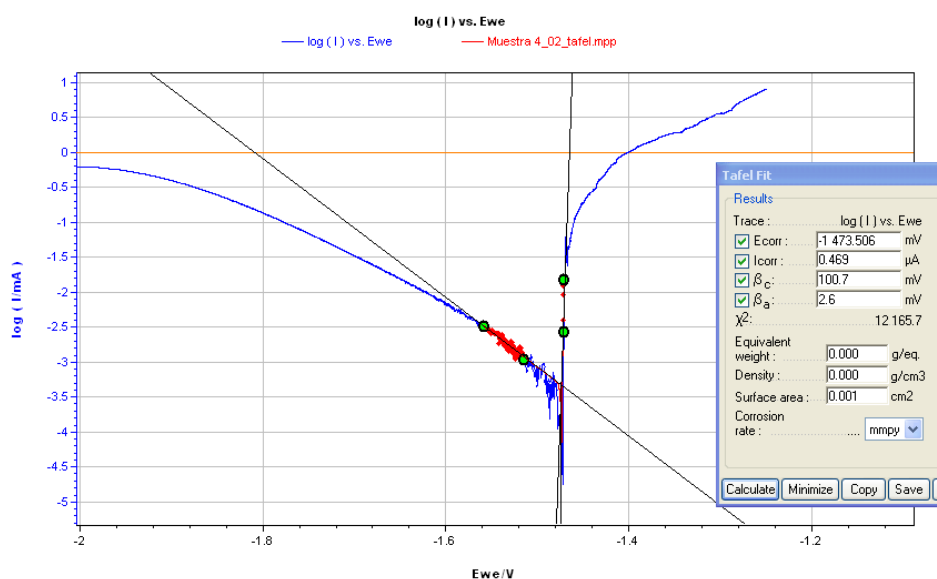


Figura 50: Gráfica de corrosión de muestra 44.

6.4.1.10 Probeta 5

En la figura 51, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 5. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.474,8 mV y la intensidad de corrosión de 8 μ A.

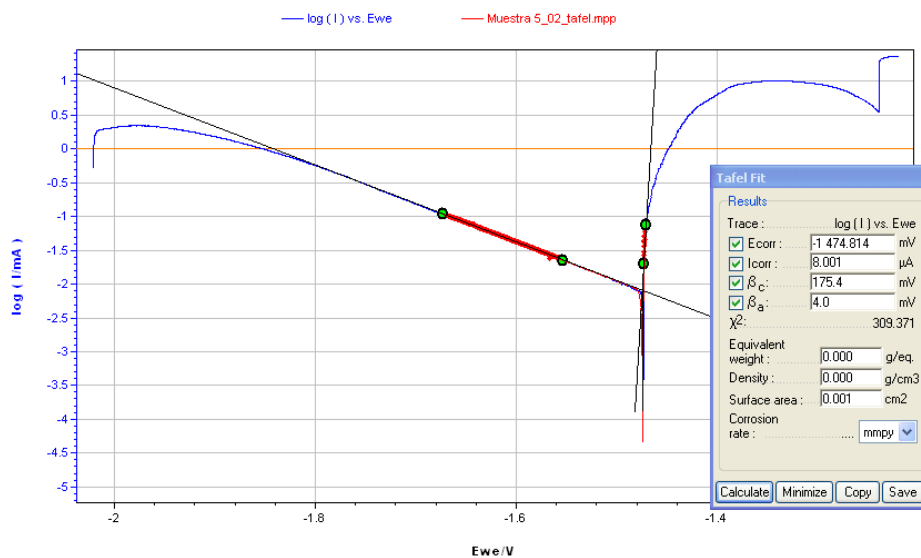


Figura 51: Gráfica de corrosión de muestra 5.

6.4.1.11 Probeta 61

En la figura 52, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 61. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.532,1 mV y la intensidad de corrosión de 67,7 μ A.

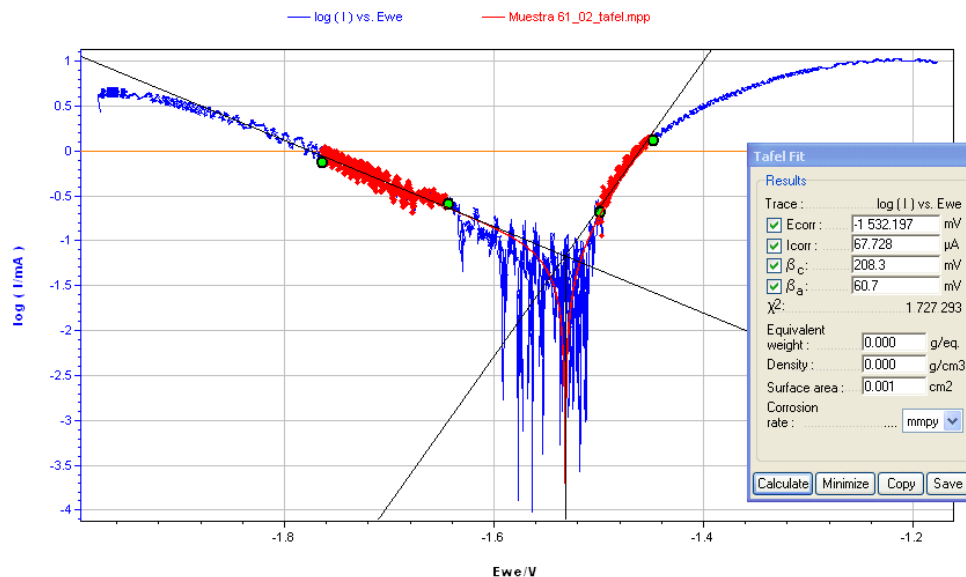


Figura 52: Gráfica de corrosión de muestra 61.

6.4.1.12 Probeta 62

En la figura 53, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 62. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -359,5 mV y la intensidad de corrosión de 6,5 μ A.

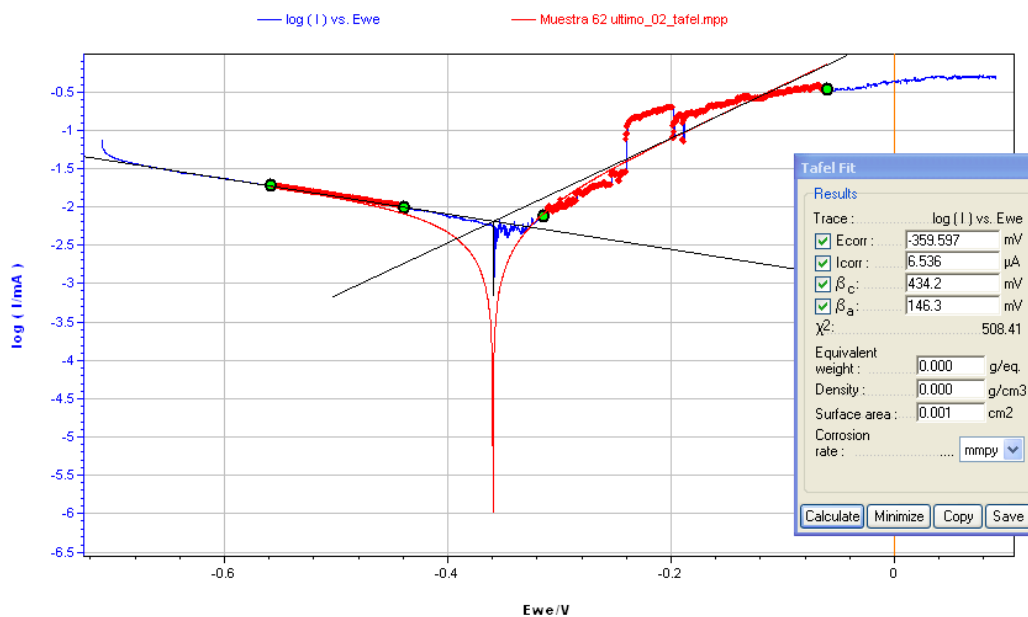


Figura 53: Gráfica de corrosión de muestra 62.

6.4.1.13 Probeta 7

En la figura 54, se muestra la gráfica obtenida del ensayo de corrosión para la muestra 7. Como resultado de este estudio se obtuvo la tensión de corrosión de -1.389,1 mV y la intensidad de corrosión de 0,7 μ A.

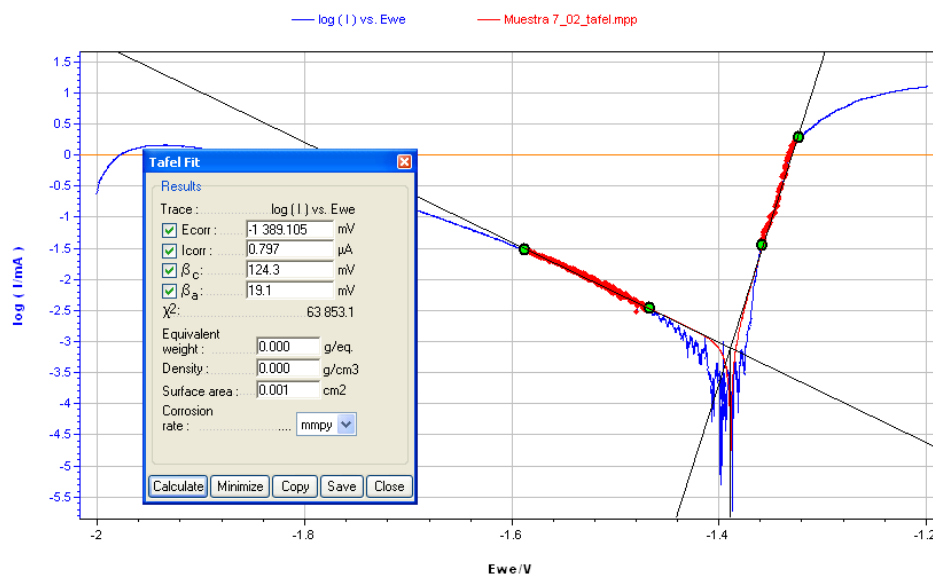


Figura 54: Gráfica de corrosión de muestra 7.

6.4.2 Discusión de resultados ensayo de corrosión

Con el objetivo de realizar un análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de corrosión se analizarán los resultados clasificados en la tabla 35.

En la tabla 35 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de corrosión, mostrándose los valores de tensión de corrosión (I_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}). Además de las pendientes de las rectas de Tafel, tanto la parte catódica (β_c) como la anódica (β_a).

A las muestras 31 y 41 no se les pudo finalizar el ensayo debido a un error experimental. Es por esto que se han rotulado de color rojo.

Tabla 35: Resumen de datos obtenidos en el ensayo de corrosión

Muestra	Icorr.		Vcorr.		β_a		β_c	
	(μA)	(A)	(mV)	(V)	(mV)	(V)	(mV)	(V)
sin rec	79,335	7,93E-05	-1549,932	-1,55	36,0	0,03	215,7	0,21
21	16,042	1,60E-05	-1525,228	-1,53	10,0	0,01	167,9	0,17
22	101,301	1,01E-04	-1516,308	-1,52	34,4	0,034	294,3	0,29
23	13,860	1,39E-05	-1532,382	-1,53	52,5	0,052	166,1	0,17
24	22,996	2,30E-05	-1484,154	-1,48	7,3	0,007	207,0	0,21
31								
32	62,817	6,28E-05	-1618,575	-1,62	2791,5	2,79	7570,8	7,57
41								
42	16,154	1,62E-05	-1519,399	-1,52	31,3	0,03	155,0	0,15
43	18,968	1,90E-05	-1527,13	-1,53	43,9	0,04	186,0	0,19
44	0,469	4,69E-07	-1473,506	-1,47	2,6	0,00	100,7	0,10
5	8,001	8,00E-06	-1474,814	-1,47	4,0	0,00	175,4	0,17
61	67,728	6,77E-05	-1532,197	-1,53	60,7	0,06	208,3	0,21
62	6,536	6,54E-06	-359,597	-0,36	146,3	0,15	434,2	0,43
7	0,797	7,97E-07	-1389,105	-1,39	19,1	0,02	124,3	0,12

En la siguiente tabla 36 puede apreciar que la muestra con mayor resistencia a la corrosión es la 5 (mascada en verde) con una mejora del 16%, respecto a la aleación AZ91D, observándose una disminución del potencial de corrosión de un -1,76 V del magnesio AZ91D sin recubrir a -2,04V del magnesio recubierto con el sol-gel número 4. Estos datos se correlacionan con los de los ensayos de dureza en los que se observa que la muestra 5 es la de mayor dureza.

La muestra 21, con un potencial de corrosión de -1,87 V es la segunda mejor muestra, tanto a lo que se refiere resistencia a la corrosión como dureza., con una mejora del 6% respecto a la muestra sin recubrir por lo que se refiere a la resistencia a la corrosión.

Tabla 36: Comparación datos de las muestras del ensayo de corrosión

Muestra	I_{corr} (A)	$V_{corr.}$ (V)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	Mejora (%)
32	6,28E-05	-1,619	14097,83	4
Sin rec	7,93E-05	-1,550	168,85	0
23	1,39E-05	-1,532	1249,75	-1
43	1,90E-05	-1,527	813,06	-1
61	6,77E-05	-1,532	301,34	-1
21	1,60E-05	-1,525	255,46	-2
22	1,30E-05	-1,516	132,02	-2
42	1,62E-05	-1,519	699,99	-2
24	2,30E-05	-1,484	133,14	-4
44	4,69E-07	-1,474	2346,58	-5
5	8,00E-06	-1,475	212,24	-5
7	7,97E-07	-1,389	9019,93	-10
62	6,54E-06	-0,360	7269,86	-77
31				
41				

Comparando los resultados obtenidos en el ensayo de corrosión con otros autores (tabla 37). En la mayoría de estos artículos en los que el objetivo es mejorar el recubrimiento el potencial de corrosión está sobre los -1.650 mV, mientras que el potencial de corrosión de este proyecto es de -1.619 mV para la muestra que mejora.

En el artículo *Desarrollo de recubrimientos Sol-Gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio* [15], se obtuvo un potencial de corrosión de -1.580 mV para el sustrato de AZ91D y de -1.645 mV para el sol-gel compuesto de TEOS/GPTMS/APTES.

En el artículo *Desarrollo de recubrimientos Uso potencial de recubrimientos híbridos Sol-Gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras* [16], se obtuvo un potencial de corrosión de -1.580 mV para el sustrato de AZ91D y de -1.648 mV para el sol-gel compuesto de TEOS /GPTMS/APS.

En el artículo *Organic coating silane-based for AZ91D magnesium alloy* [17], se obtuvo un potencial de corrosión de -1.614 mV para el sustrato de AZ91D y de -1.573 mV para el sol-gel compuesto de TEOS/GPTMS.

Mientras que en este estudio se han obtenidos los valores de un potencial de corrosión de -1.550 mV para el sustrato de AZ91D y de -1.619 mV para el sol-gel compuesto de TEOS/GPTMS

Tabla 37: Resumen comparativa potenciales de corrosión

Elementos Sol-Gel	Ecorr (mV)		Diferencia (mV)
	Substrato	Sol-Gel	
TEOS /GPTMS/APS[15]	-1.580	-1.648	68
TEOS/GPTMS/APTES[16]	-1.580	-1.645	65
TEOS/GPTMS[17]	-1.614	-1.573	No mejora
TEOS/GPTMS	-1.550	-1.619	69

7 Conclusiones

- Las mejores propiedades han dado para un recubrimiento sol gel con una proporción de 3:0,5 TEOS GPTMS, obteniéndose una dureza de 1.596 N/mm^2 de HUpl y un potencial de corrosión de $-2,04 \text{ V}$. La mejora respecto al material sin recubrir es de 42% en la dureza y 16% en la potencial de corrosión.
- En general, los recubrimientos Sol-Gel muestran una dureza superior a la de la aleación de magnesio AZ91D.
- El acabado superficial del sustrato sobre el que se deposita el recubrimiento sol-gel es de vital importancia para conseguir una capa homogénea y continua. Un acabado del sustrato más fino se traduce en un aumento de la dureza de la capa sol-gel.
- El precursor GPTMS desempeña un papel fundamental en proceso de gelificación, al acelerar de forma notoria el proceso de condensación y fomentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, lo que permite reducir el tiempo de envejecimiento del sol a valores viables a nivel industrial. Siendo este tiempo de 1 h para una disolución de 0,5 de porcentaje molar de GPTMS.
- La síntesis vía sol-gel mediante el uso de mezclas de precursores inorgánicos-orgánicos no ha permitido obtener recubrimientos con buenas características superficiales de homogeneidad y resistencia a la corrosión. La viscosidad del sol es una variable de estudio de gran importancia durante el proceso de gelificación, cuyo adecuado seguimiento y control permite, no sólo la obtención de películas más continuas y homogéneas, sino también más resistentes frente al fenómeno de corrosión.

8 Presupuesto

Concepto		Coste operario €/h	Horas	Coste equipo €/h	Horas equipo	Total
Parte teórica	Formación	8	20	0		160
	Redacción PFG	8	50	9	50	850
	Redacción artículo	6	10	45	10	510
Parte práctica	Realización probetas	8	11	8		88
	Elaboración Sol-Gel	10	59	51	40	2630
	Análisis microdurezas	10	65	27	60	2270
	Análisis de corrosión	10	65	30	60	2450
		Coste €/L	Litros			
Material	TEOS	116,6	1			116,6
	GPTMS	221,2	1			221,2
	Agua destilada	39,5	2			78,9
	Ácido acético	110,6	0,2			22,1

Total (sin iva)	9.397 €
Total (Con iva)	11.370 €

9 Bibliografía

- [1]- Lopez, A. J. *Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC*, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, URJC. 2007.
- [2]- Castro, M. Y. *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. Tesis doctoral*. Departamento de Vidrio y Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), UAM, 2003.
- [3]- Enríquez, E. *Desarrollo de recubrimientos funcionales obtenidos por proceso sol-gel basado en sílice y partículas de baja dimensionalidad para aplicaciones industriales*. Tesis doctoral, Departamento de Física de Materiales, UCM, 2013.
- [4]- Mendoza, E.; García, C. *Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable*. Revista de ingeniería Dyna, Vol.74, num.153, 2007.
- [5]- Guillen, Y. [et. al.] *Diseño y construcción de un equipo para deposición de películas delgadas por la técnica de Dip-coating*. Universidad Nacional de San Agustín Arequipa-Perú, 2011.
- [6]- Marsá Fonollosa, David. *Estudio de la aleación de magnesio AZ91 para la conformación en estado semisólido*, Universidad de Catalunya, 2009.
- [7]- Jiménez Morales, Antonia. *Hybrid sol-gel coatings*, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales - Universidad Carlos III De Madrid, 2010. [Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=2QU55GhsC2g>].
- [8]- Capilla Povea, David. *Estudio de magnesio extruido en estado semisólido*, Universidad Politécnica de Catalunya, 2011.
- [9]- Oteros Borrell, Rafael. *Estudi de recobriments de WC-CoCr obtinguts per projecció tèrmica HVOF*, Universitat Politècnica de Catalunya, 2007.
- [10]- Picas, J.A., *Caracterización y optimización de la aleación Ti-0,2Pd para aplicaciones clínicas*, EPSEVG, Vilanova, 2000.
- [11]- Pinés Fernández, Raúl, *Avaluació de les característiques dels recobriments dúplex HVOF + PVD*, Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.
- [12]- <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/>
- [13]- Molina Pérez, Laura. *Estudio avanzado de la corrosión*, Universidad Politécnica de Catalunya, 2011.
- [14]- http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/capitulo1.pdf
- [15]- Andrés Barrios, Carlos; Parada Gamboa, Nayla Julieth; *Desarrollo de recubrimientos Sol-Gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio*, Universidad industrial de Santander, 2011.

[16]- Hernández Barrios, Carlos A. [et. al.], *Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras*, Universidad Simón Bolívar, 2014.

[17]- Hu, Junying [et. Al.], *Organic coating silane-based for AZ91D magnesium alloy*, Elsevier, 2010.

Índice de figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Diagrama simplificado del proceso Sol-Gel [1].....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2. Mecanismo de reacción mediante un ataque nucleofílico [2].....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3. Mecanismo de ataque electrofílico [2].....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4: Etapas del proceso Dip-Coating [5].....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5: Cortadora Struers.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 6: Agitador Ovan.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 7: Máquina CNC emco F1-cnc.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 8: Horno Hobersal ASH.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9: Esquema funcionamiento SEM [9].....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10: Microscopio Jeol JSM-5600.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11: Ultramicrodurómetro Fischerscope HCU.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12: Curva profundidad de penetración-carga aplicada para un ensayo dinámico de indentación [10].....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13: Corresponde a un indentador cilíndrico y un indentador piramidal [10].....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 14: Cabina extractora de gases Quimpol FL 2057.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 15: Proceso de Corrosión mediante corrientes anódicas y catódicas [12].....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16: Potenciostato VMP3.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 17: Elementos que componen el equipo potenciostático.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 18: Punto de tensión y potencial de corrosión.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 19: Probetas con Sol-Gel 1.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 20: Probetas 31 y 32.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 21: Probeta a) 41, 42, b) 43, 44 y c) 72.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 22: Probeta 5.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 23: Probetas a) 61 y b) 62.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 24: Probeta 41.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 25: Probeta 62, zona izquierda recubrimiento sol gel y derecha aleación AZ91D.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 26: Irregularidades probeta 44.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 27: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada muestra AZ91D.....</i>	<i>48</i>

<i>Figura 28: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 21.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 29: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 22.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 30: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 23.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 31: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 24.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 32: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 31.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 33: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 32.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 34: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 41.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 35: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 42.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 36: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 43.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 37: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 44.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 38: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 5.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 39: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 61.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 40: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 62.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 41: Gráfica de variación de la profundidad de penetración - carga aplicada probeta 7.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 42: Gráfica de corrosión del sustrato sin recubrimiento.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 43: Gráfica de corrosión de muestra 21.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 44: Gráfica de corrosión de muestra 22.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 45: Gráfica de corrosión de muestra 23.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 46: Gráfica de corrosión de muestra 24.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 47: Gráfica de corrosión de muestra 32.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 48: Gráfica de corrosión de muestra 42.....</i>	<i>64</i>

<i>Figura 49: Gráfica de corrosión de muestra 43.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 50: Gráfica de corrosión de muestra 44.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 51: Gráfica de corrosión de muestra 5.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 52: Gráfica de corrosión de muestra 61.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 53: Gráfica de corrosión de muestra 62.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 54: Gráfica de corrosión de muestra 7.....</i>	<i>67</i>

Índice de tablas

	Pág.
Tabla 1: Simbología empleada para aleaciones base magnesio según norma ASTM B 94 [6].....	23
Tabla 2: Designación para algunos de los tratamientos térmicos empleados en las aleaciones base magnesio según ASTM B 94 [6].....	24
Tabla 3: Elementos que forman el magnesio AZ91D % en peso [6].....	24
Tabla 4: Resumen proporciones de los elementos en los distintos recubrimientos.....	38
Tabla 5: Tiempo envejecimiento sol-gel y acabado de la superficie.....	39
Tabla 6: Proporciones experimento Sol-Gel 1.....	40
Tabla 7: Muestras experimentación 1.....	40
Tabla 8: Proporción experimento Sol-Gel 2.....	41
Tabla 9: Muestras experimentación 2.....	41
Tabla 10: Tabla resumen Sol-Gel 3.....	42
Tabla 11: Muestras experimentación 3.....	42
Tabla 12: Proporción Sol-Gel 4.....	43
Tabla 13: Muestra experimentación 4.....	43
Tabla 14: Proporción Sol-Gel 5.....	44
Tabla 15: Muestras experimentación 5.....	44
Tabla 16: Aspecto de las muestras.....	47
Tabla 17: Datos ensayo ultramicrodureza probeta AZ91D.....	48
Tabla 18: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 21.....	49
Tabla 19: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 22.....	49

Tabla 20: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 23.....	50
Tabla 21: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 24.....	51
Tabla 22: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 31.....	51
Tabla 23: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 32.....	52
Tabla 24: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 41.....	53
Tabla 25: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 42.....	53
Tabla 26: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 43.....	54
Tabla 27: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 44.....	55
Tabla 28: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 5.....	55
Tabla 29: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 61.....	56
Tabla 30: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 62.....	57
Tabla 31: Datos ensayo ultramicrodureza probeta 7.....	57
Tabla 32: Tabla resumen de durezas.....	58
Tabla 33: Resumen muestras según envejecimiento y dureza.....	59
Tabla 34: Tabla clasificación según el acabado superficial.....	60
Tabla 35: Resumen de datos obtenidos en el ensayo de corrosión.....	68
Tabla 36: Comparación datos de las muestras del ensayo de corrosión.....	69
Tabla 37: Resumen comparativa potenciales de corrosión.....	70